

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE 1932

N° 31

CONTRIBUTION
à la recherche
de Carbures Métalliques mixtes

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le Juillet 1932

PAR

Victor REISMAN
Pharmacien

JURY { MM. DAMIENS, *Président*,
FABRE, *Professeur*.
PICON, *Agrégé*.

LES PRESSES MODERNES
45 rue, de Maubeuge, 45
PARIS

1932

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE 1932

N° 31

CONTRIBUTION
à la recherche
de Carbures Métalliques mixtes

THÈSE
pour l'obtention du Diplôme de
Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le Juillet 1932

PAR

Victor REISMAN
Pharmacien

JURY { MM. DAMIENS, *Président*,
FABRE, *Professeur*.
PICON, *Agrégé*.

LES PRESSES MODERNES
45 rue, de Maubeuge, 45
PARIS

1932

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. P. GUÉRIN,	Doyen, *, § I.
P. LEBEAU,	Assesseur, O. *, § I.
P. DESPORT.	Secrétaire, *, § I.

PROFESSEURS

MM. GUÉRIN, *, § I.	Botanique générale.
BÉHAL, Membre de l'Institut, G. O.	
*, § I.	Chimie organique.
PERROT, O. *, § I.	Histoire naturelle des Médica- ments.
COUTIÈRE, O. *, § I.	Zoologie.
LEBEAU, O. *, § I.	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, *, § I.	Chimie analytique.
GORIS, *, § I.	Pharmacie galénique.
TASSILLY, *, § I.	Physique.
DAMIENS, *, § I.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. *, § I.	Chimie biologique.
SOMMELET, *, § I.	Hydrologie et Hygiène.
LUTZ, *, § I.	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, § I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. *, § I.	Professeur sans chaire.

Doyen Honoraire : M. RADAIS, O. *, § I.

Professeurs Honoraires : MM. A. VILLIERS, *, § I.
 DÉLÉPINE, O. *, § I.
 GUERBET, O. *, § I.

CHARGÉS DE COURS

MM. Marc HONORAT, *, § I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. *, § I.	Pharmacodynamie.
DELABY, *, § I.	Minéralogie.
BACH, § I.	Microbiologie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, *, § I.	MM. MASCRÉ, § I.	MM. BEDEL, § I.
	FLEURY, § I.	
PICON, § I.	BACH, § I.	REGNIER, § I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, § I., agrégé chargé des T. P. de 1 ^{re} année	Chimie générale
FLEURY, § I. et RÉGNIER, § I., agrégés, chargés des travaux de ..	Chimie analytique.
SOUÈGES, § I.	Micrographie.
LEROUX, § I.	Physique.
DEVAL, § I.	Microbiologie.
DELABY, *, § I., PICON, § I. et MASCRÉ, § I., agrégés, chargés des	Travaux généraux de 4 ^e année.

Bibliothécaire en Chef : M. BERNARD, § I.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR DAMIENS

Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris

Officier de la Légion d'Honneur

*Hommage respectueux et témoignage de vive
reconnaissance.*

A MES PARENTS

INTRODUCTION

Les carbures « multiples », c'est-à-dire les combinaisons du carbone avec un nombre de métaux au moins égal à deux, ont fait jusqu'à nos jours l'objet de recherches relativement peu étendues. Si l'on fait abstraction des travaux de P. Williams (¹, ², ³), Moissan et Kouznetzow (⁴) qui, les premiers, réussirent à obtenir quelques-uns de ces composés par voie directe, on peut dire que les carbures « multiples » sont les fruits de recherches effectuées sur différents produits d'origine industrielle, tels que les fontes et les aciers spéciaux, à l'occasion de travaux analytiques.

A notre époque, où les besoins toujours plus impérieux d'une industrie métallurgique et mécanique vivement concurrencée de tous côtés devraient faire naître le désir de mieux étudier la structure chimique intime de métaux et alliages aussi nombreux que variés, il semble, a priori, que nos connaissances sur les combinaisons ternaires et quaternaires du carbone avec les métaux devraient suivre une marche en progression, sinon géométrique et à l'image de nos recherches en chimie organique, tout au moins arithmétique. Il n'en est rien.

Il semble également que l'industrie chimique puisse tirer quelques avantages de la recherche systématique de ces carbures. L'action des réactifs, sur de tels composés, conduirait sans doute à des gaz ou à des mélanges de gaz différents de

ceux obtenus à partir de chacun des carbures simples entrant dans la composition du carbure multiple.

Soit, par exemple, un carbure multiple de formule générale $C^mA^nB^p$ contenant deux métaux A et B. On peut le considérer comme une association des carbures simples C^rA^m et $C^{m-r}B^p$ et l'écrire $C^rA^m, C^{m-r}B^p$. Soient, d'autre part, G_1, G_2, G_3 les gaz libérés de chacun des composés $C^mA^nB^p, C^rA^m$ et $C^{m-r}B^p$ sous l'action de l'eau. Trois cas peuvent théoriquement se présenter :

1° G_1 est un simple mélange de G_2 et de G_3 ;

2° G_1 est différent du mélange $G_2 + G_3$, mais on peut en expliquer la genèse par l'action de G_2 sur G_3 à l'état protomorphique ;

3° G_1 est différent du mélange $G_2 + G_3$ et sa formation ne résulte pas de leur action réciproque.

Les cas 1° et 2° démontreraient que le carbure multiple $C^mA^nB^p$ n'est autre qu'un carbure « double » en donnant à l'adjectif le sens qu'il possède dans l'expression sel « double », sel né de la syncristallisation en proportions définies de deux autres sels et tel que chacun des constituants reprenne en milieu aqueux son individualité entière.

Le cas 3°, de beaucoup le plus intéressant au point de vue chimique puisque chacun des carbures simples constituants y serait dissimulé à son réactif, l'eau, correspondrait au cas d'un véritable sel « complexe », expression dont Urbain et Sénéchal⁽⁵⁾, dans leur « Introduction à la Chimie des Complexes », ont donné les différentes significations.

La possession d'un tel complexe doué de propriétés nouvelles vis-à-vis d'un réactif aussi commun que l'eau permettrait peut-être, par exemple, la synthèse de gaz existant nor-

malement dans certains mélanges naturels, mais d'extraction difficile.

C'est dans un tel état d'esprit que nous avons abordé les recherches qui seront relatées dans notre mémoire sur l'existence d'un carbure multiple d'aluminium et de calcium. Tout d'abord, nous espérions préparer ce composé sans difficultés insurmontables, en nous inspirant des travaux désormais classiques de Moissan et de son école sur le four électrique et la chimie des hautes températures, puis nous avons projeté l'étude de l'eau sur le produit ainsi isolé.

Ces espérances malheureusement ne se sont point réalisées. D'une part, et pour des raisons d'ordre physico-chimique que nous essaierons d'expliquer plus loin, nous n'avons pu isoler des produits de réactions aucun composé répondant exactement à la formule du carbure multiple attendu. D'autre part, nous pensons que le nombre des essais, déjà grand cependant, n'a sans doute pas été suffisant, mais le temps dont nous disposions pour ces études, sinon difficiles, tout au moins fort lentes, nous était trop étroitement compté.

Aussi est-ce avec un double et profond regret qu'il nous a fallu quitter à la fois ces recherches passionnantes dans un laboratoire encore tout imprégné de la pensée du célèbre chimiste Henri Moissan et ce beau pays de France, si accueillant et généreux, dont nous emportons en terre tchécoslovaque l'inoubliable souvenir.

Résultats négatifs, dit-on, ne sont pas résultats nuls. Nous souhaitons vivement que cet aphorisme s'applique à nos essais et pour y aider, c'est-à-dire pour épargner aux chercheurs futurs qui reprendraient le même sujet d'études, les hésitations, les tentatives inutiles, en un mot, les mêmes

errements, nous allons rassembler de la manière suivante les données acquises sur le sujet.

Dans une première partie seront exposées les recherches bibliographiques concernant les carbures multiples. Nous avons fait, à cette occasion, d'assez larges emprunts aux deux thèses présentées le 1^{er} Février 1904 au concours d'Agrégation de l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Paris (section de physique, chimie et toxicologie) par M. Delépine (⁶), actuellement Professeur au Collège de France, et par M. Defacqz (⁷). Le sujet imposé de ces thèses était : « Carbures Métalliques ». Chacun des deux savants avait consacré aux carbures à plusieurs métaux un paragraphe spécial où figuraient autant de petites monographies que de corps connus à cette époque dans cette famille. Pour faire œuvre utile et originale sans être accusé de répétition, nous avons classé différemment et sous une forme aussi didactique que possible les articles de notre exposé bibliographique en tenant compte évidemment des travaux peu nombreux publiés depuis 1904. C'est ainsi qu'après une liste complète des carbures multiples actuellement isolés, le lecteur trouvera successivement :

- 1° Les méthodes d'obtention;
- 2° Les caractères physiques;
- 3° Les propriétés chimiques dans l'ordre de complexité des réactifs utilisés.

Dans une seconde partie, plus spécialement consacrée à nos travaux personnels, on trouvera :

- 1° La description et le mode d'emploi du four électrique de Moissan actuellement en usage à la Faculté de Pharmacie de Paris;
- 2° La préparation des mélanges réactionnels;

3° La description et l'analyse qualitative et quantitative des produits obtenus ;

4° L'analyse qualitative et quantitative des gaz dégagés par action de l'eau sur ces produits ;

5° Quelques essais d'interprétation des résultats analytiques.

Ce travail passionnant ne nous a pas ménagé les déceptions, mais nous avons trouvé, dans les conseils éclairés et la méthode précise de M. le Professeur DAMIENS, de précieux encouragements et de grandes facilités pour l'accomplissement de nos recherches. Nous lui exprimons ici notre vive reconnaissance pour son bienveillant accueil et les nombreuses marques de sympathie qu'il a bien voulu nous donner.

Nous prions M. le Doyen de la Faculté de Pharmacie de Paris, qui nous a admis dans les laboratoires de la Faculté, d'accepter l'expression de notre très vive gratitude.

Nous remercions M. le Professeur FABRE et M. le Professeur Agrégé PICON, qui ont consenti à examiner notre travail et à se joindre à Monsieur DAMIENS pour constituer le Jury.

Nos plus sincères remerciements doivent être adressés à M. DOLIQUE, docteur ès sciences, assistant du cours de Chimie minérale, pour la patience, jamais lassée, avec laquelle il nous a guidé dans nos travaux.

Nous n'oublions pas non plus nos Professeurs de Chimie de la Faculté de Prague, M. le Professeur KREPELKA, M. le Professeur PLZAK, M. le Professeur STERBA-BOHM et M. le Professeur TOMICEK. Qu'ils trouvent ici l'assurance de notre profonde reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE

Les Carbures Métalliques multiples

I. — Définition — Nomenclature

DÉFINITION. — On appelle carbure métallique multiple toute combinaison du carbone avec un nombre de métaux au moins égal à deux.

Cette définition s'oppose à celle du carbure métallique simple, combinaison du carbone avec un seul métal.

On rencontre assez fréquemment dans la littérature scientifique l'expression carbure « complexe », les auteurs ayant alors dans la pensée, non pas l'idée d'un composé complexe au sens chimique actuel précisé par Urbain ⁽³⁾, mais seulement l'idée d'un corps plus « compliqué » qu'un carbure à deux éléments. Il est bien évident qu'un carbure multiple de calcium et d'aluminium dégageant, en présence de l'eau, un simple mélange d'acétylène et de méthane comme le ferait un mélange de carbure de calcium et de carbure d'aluminium de même composition élémentaire centésimale, ne saurait rentrer dans la définition moderne d'un complexe. Ce même carbure multiple, né de la syncristallisation dans des conditions favorables de ses deux constituants simples, répondrait par contre à la définition d'un sel double au sein duquel les constituants possèdent simultanément la dépendance cristallographique et l'indépendance chimique.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il n'est pas encore aisé de répartir les carbures multiples dans l'une ou l'autre des catégories auxquelles nous faisons allusion, parce que

l'action de l'eau ou bien n'a pu être étudiée à cause de la trop petite quantité des substances isolées, ou bien encore n'a pas été envisagée sur une échelle de température suffisamment étendue.

Mais il paraît désirable cependant de s'entendre à ce sujet et nous proposons la classification suivante des carbures multiples :

Les carbures multiples se divisent en carbures complexes et en carbures non complexes.

Un *carbure multiple complexe* est une association de deux ou de plusieurs carbures simples dissimulés à l'action de l'eau ou de l'acide chlorhydrique à 10 % de ClH.

Sous l'action de ces réactifs, il donne naissance à un gaz différent du mélange des gaz qui proviendraient de chacun des constituants ou de l'interaction de ces gaz à l'état naissant.

Un *carbure multiple non complexe* est une association de deux ou de plusieurs carbures simples agissant, en présence de l'eau, comme s'ils étaient seuls. Si le nombre des carbures simples constituants est égal à 2, le carbure est dit « *double* » ; si $n = 3$, le carbure est « *triple* », etc...

La spécification de la nature et de la concentration de l'acide se justifie, car un composé présente plus ou moins le caractère de complexe selon le réactif auquel on le soumet. Voici d'ailleurs à ce sujet une opinion autorisée :

« Si la différence entre ces extrêmes est bien tranchée ; si analytiquement, le complexe parfait se distingue nettement du sel double, il existe entre ces deux classes de corps toutes transitions possibles. Un très grand nombre de sels complexes se comportent vis-à-vis de certains réactifs comme le feraient des complexes parfaits et vis-à-vis d'autres réactifs comme le feraient des sels doubles. Nous désignerons ces corps de transition du nom de complexes imparfaits... » [Urbain et Sénéchal (5)].

NOMENCLATURE. — Dans tous les cas, on adoptera les règles de la nomenclature préconisée par M. Delépine dans son Rapport sur la Réforme de la Nomenclature de Chimie minérale (ⁿ) ; en particulier, puisque dans le langage on énonce d'abord le carbone, puis les métaux, en disant : carbure de..., le symbole de l'élément carbone se placera en tête de la formule. On ne devrait plus voir, dans le texte d'un même ouvrage, les formules CFe^3 et C^2Cr^3 désignant des carbures simples suivies, quelques pages plus loin, des expressions $3 Fe^3C$, Cr^3C^2 , etc... représentant des carbures multiples.

Nous proposons d'écrire les formules des carbures multiples de façon différente selon qu'ils appartiennent à l'une ou à l'autre des catégories précédentes dans lesquelles il y aurait lieu de classer les carbures au fur et à mesure de l'avancement de nos connaissances à ce sujet particulier.

$C^m A^n B^p$ désignera un carbure complexe. Cette formule brute, compacte, ne laissant rien présumer de l'arrangement des atomes dans la molécule, s'énoncera : carbure complexe de A et de B, A et B désignant deux métaux.

$C^{m-r} A^n, C^r N^p$, qu'on lira carbure double de A et de B, représentera un carbure non complexe, la virgule séparant les formules des constituants, comme dans l'ancienne notation dualistique, rappelant ici la solidité précaire de leur union.

II. — Carbures métalliques multiples actuellement connus

LISTE DES CARBURES MULTIPLES ACTUELLEMENT CONNUS

Cette liste a été dressée à la manière d'un dictionnaire en tenant compte seulement :

- 1° Du nombre d'éléments composant le carbure ;
- 2° De la première lettre de chacun des métaux ;
- 3° Du nombre d'atomes de C et de métal.

On a fait abstraction de la nature vraiment « complexe » ou non des composés cités, la formule donnée étant celle proposée par les auteurs de la découverte. Les noms d'auteurs sont accompagnés d'un renvoi à l'index bibliographique placé à la fin du mémoire.

Nous avons calculé la composition centésimale de chacun de ces composés en adoptant les poids atomiques indiqués au bas de la page $\oplus$, et qui sont extraits de la table internationale pour 1931.

$\oplus$ Poids atomiques adoptés dans ce travail :

C = 12,00	Fe = 55,84
Ca = 40,08	Mo = 96,00
Al = 26,07	Tu = 184,00
S = 32,06	Cr = 52,01
O = 16,00	Mn = 54,93
H = 1,008	

CARBURES MÉTALLIQUES A TROIS ÉLÉMENTS (Carbone ~ Deux Métaux)

Métaux constitutifs		Formule brute	Formule donnée par les auteurs	Auteurs et références	Poids moléculaire	Composition centésimale		
A	B					Carbone	Métal A	Métal B
Chromium Fer	Fer	C^2Cr^3Fe	Fe^3C, Cr^4C	Behrens et van Linge ⁽¹⁾ Marukami ⁽¹⁰⁾ Matsushita ⁽³⁵⁾	235,87	10,17	Cr: 66,15	Fe: 23,67
		$C^3Cr^2Fe^7$		Behrens et van Linge ⁽¹²⁾	530,90	6,78	19,59	73,62
		$C^5Cr^3Fe^9$	$3Fe^3C, Cr^2C^2$	Carnot et Goutal ⁽¹³⁾	718,59	8,35	21,71	69,93
		$C^7Cr^6Fe^9$	$3Fe^3C, 2Cr^3C^2$	P. Williams ⁽³⁾	898,62	9,35	34,72	55,92
		$C^7Cr^9Fe^3$	$Fe^3C, 3Cr^3C^2$	Carnot et Goutal ⁽¹³⁾	719,61	11,67	65,04	23,27
		$C^{10}Cr^4Fe^{27}$	$9Fe^3C, Cr^4C$	Murakami ⁽¹⁰⁾	1835,72	6,54	11,33	82,13
		$C^{19}Cr^4Fe^{54}$	$18Fe^3C, Cr^1C$	Matsushita ⁽³⁵⁾	3943,72	5,78	5,28	88,94
		$C^7Cr^{10}Tu^2$	$Tu^2C, 3Cr^3C^3$	Moissan et Kouznetzow ⁽⁴⁾	920,09	9,13	Cr: 50,87	Tu: 39,99
		$C^3Fe^2Mn^6$	$Fe^3C, 2Mn^3C$	Carnot et Goutal ⁽¹¹⁾	533,10	6,75	Fe: 31,41	Mn: 61,82
		$C^3Fe^6Mn^3$	$2Fe^3C, Mn^3C$	» ⁽¹⁴⁾	535,83	6,72	62,52	30,75
Chromium Fer	Manganèse	C^3Fe^7Mn		Arnold et Read ⁽¹⁵⁾	481,81	7,47	81,12	11,4
		$C^5Fe^3Mn^{12}$	$Fe^3C, 4Mn^3C$	Carnot et Goutal ⁽¹⁴⁾	886,68	6,77	18,86	74,37
		$C^5Fe^{12}Mn^3$	$4Fe^3C, Mn^3C$	?	894,87	6,70	18,41	74,88
		$C^6Fe^9Mn^3$	$3CFe^3, CMn^3$	Matsushita ⁽¹⁶⁾	»	»	»	»
		$C^8Fe^{17}Mn$		Arnold et Read ⁽¹⁷⁾	»	»	»	»

CARBURES MÉTALLIQUES A TROIS ÉLÉMENTS (suite)
(Carbone - Deux Métaux)

Métaux constitutifs		Formule brute	Formule donnée par les auteurs	Auteurs et références	Poids moléculaire	Composition centésimale		
A	B					Carbone	Métal A	Métal B
Fer	Molybdène	$C^3Fe^3Mo^2$	Fe^3C, Mo^3C	Williams ⁽¹⁾ Carnot et Goutal ⁽¹¹⁾	383,52	6,26	Fe: 43,67	Mo: 50,06
Fer	Tungstène	C^2Fe^3Tu C^3Fe^3Tu	Fe^3C, TuC $4Fe^3C, WC$	" ⁽¹¹⁾ Honda et Marakami ⁽¹²⁾ Matsushita ⁽¹¹⁾	375,52	4,51	Fe: 12,58	Tu: 82,91
		$C^5Fe^6Tu^6$	$2CFe^3, 3CTu^2$	P. Williams ⁽¹⁾ " ⁽²⁾	411,52	14,58	40,7	44,71
					1499,04	4,00	22,35	73,46

CARBURES MÉTALLIQUES A QUATRE ÉLÉMENTS
(Carbone - Trois Métaux)

Métaux constitutifs			Formule brute	Formule donnée par les auteurs	Auteurs et références	Poids moléculaire	Composition centésimale		
A	B	C					Carbone	Métal A	Métal B Métal C
Chrome	Fer	Molybdène	$C^4Cr^4Fe^5Mo^8$	$Fe^3(CrMo)^3C^3$	J. de Bonneville ⁽¹¹⁾	1622,96	2,96	Cr: 25,63	Fe: 24,08 Mo: 47,32
Chrome	Fer	Tungstène	$C^4Cr^6Fe^5W^6$	$Fe^3(CrW)^3C^3$	J. de Bonneville ⁽¹¹⁾	1854,94	2,59	Cr: 16,82	Fe: 21,07 Tu: 59,51

Un certain nombre de carbures multiples sont signalés dans la littérature sous le nom de carbures doubles par des auteurs japonais, mais le résumé de leurs mémoires, publié en allemand, n'indique même pas la formule des corps en question. Il ne semble pas, en outre, que ces composés aient été obtenus dans un grand état de pureté. Ce sont, par exemple :

Un carbure « double » de fer et de molybdène, signalé par Pokorny ⁽²⁰⁾.

Un carbure « double » de fer et manganèse	{	signalés par
Un carbure « double » de fer et tungstène		

III. — Méthodes d'obtention

Nous avons tout d'abord pensé que les deux grandes méthodes chimiques d'investigation, l'analyse et la synthèse, avaient été mises tour à tour à profit pour l'isolement et l'étude des carbures métalliques multiples. On peut donner, comme exemple d'application de l'analyse, l'extraction du plus grand nombre des carbures de la liste précédente à partir de produits métallurgiques, tels que les aciers au chrome, au manganèse, au molybdène, au tungstène. A vrai dire, il n'existe pas de méthode « analytique » de préparation de carbures quels qu'ils soient, puisque ces composés prennent naissance à partir d'éléments (corps simples), ce qui est le propre de la synthèse. En réalité, on est en présence du carbure multiple dès qu'on a su préparer le ferromanganèse, l'acier spécial, qui le renferment. Mais si l'on tient à faire une différence entre les matériaux d'origine industrielle et les masses obtenues en faisant réagir, par exemple, les constituants élémentaires dans le rapport même où ils existent dans

le carbure à isoler, nous pourrions faire la comparaison suivante :

Il est relativement facile de préparer un ferromanganèse ou un acier spécial. Ce sont là des opérations industrielles courantes. Mais le carbure qu'ils renferment, et dont l'industrie ne se soucie pas au point de vue purement chimique, y existe en petite quantité par rapport à celle du métal principal, le fer. La difficulté réside dans l'enrichissement de la prise d'essai en carbure à extraire et le problème n'admettra de solution que si la gangue au sein de laquelle s'est produite la cristallisation du carbure est plus attaquable que ce dernier par les réactifs mis en jeu.

Dans les travaux de Williams ⁽¹⁻²⁻³⁾, Moissan et Kouznetzow ⁽⁴⁾ au contraire, le problème est renversé. Le point difficile n'est pas l'isolement du carbure, mais sa préparation à un degré de concentration aussi poussé que possible.

L'obtention des carbures multiples comprend donc deux phases :

1° La préparation du carbure au sein d'une masse, d'une sorte de gangue si l'on veut, qu'il faut souhaiter la plus petite possible ;

2° La séparation de ce carbure multiple du reste de cette gangue et particulièrement des carbures simples coexistants.

A) PRÉPARATION PROPREMENT DITE.

1° MATIÈRES PREMIÈRES.

a) *Mélanges pauvres en carbures.*

Ce sont les alliages industriels, dont nous avons parlé. Leur préparation relève de la technique métallurgique et ne présente d'ailleurs aucune particularité.

Quelques remarques cependant peuvent être faites :

1° On peut dire qu'en général la teneur du carbure en un élément déterminé et la teneur en ce même élément de l'alliage où il a cristallisé varient dans le même sens.

Les deux tableaux ci-dessous illustrent cette observation :

Tableau II

FERROMANGANÈSES	CARBURES DE FER ET DE MANGANÈSE	
Teneur en Mn	Formule donnée par les auteurs	Teneur en Mn
10 0/0 —	$4 \text{ CFe}^3, \text{CMn}^3$ ⁽¹⁴⁾	8,41
35 à 60 0/0	$2 \text{ Fe}^3\text{C}, \text{Mn}^3\text{C}$ ⁽¹⁴⁾	30,75
60 à 74 0/0	$\text{Fe}^3\text{C}, 4\text{Mn}^3\text{C}$ ⁽¹⁴⁾	61,82
74 à 85 0/0	$\text{Fe}^3\text{C}, 4\text{Mn}^3\text{C}$ ⁽¹⁴⁾	74,37

Tableau III

FERROCHROMES	CARBURES DE FER ET DE CHROME	
Teneur en chrome	Formule donnée par les auteurs	Teneur en chrome
13 0/0	$\text{C}^3\text{Fe}^7\text{Cr}^2$ ⁽¹³⁾	19,5
50 0/0	C^2FeCr^3 ⁽⁹⁾	66,1

2° Dans un alliage carboné de trois métaux M, N, O, il est théoriquement possible d'isoler trois carbures des types C M N , C 'M 'O ' , C "M "O " . Pratiquement, ce cas reste encore inconnu, mais celui de l'existence simultanée de deux de ces types a été signalée : Carnot et Goutal ⁽¹³⁻¹⁴⁾ ont isolé d'un ferromanganèse à 18 % de manganèse et 0,97 % de chrome, à la fois un carbure de fer et de manganèse, un carbure de fer et de chrome de formule brute $\text{C}^5\text{Fe}^3\text{Cr}^3$ (Cr : 21,71 %), ce dernier contenant tout le chrome de l'échantillon.

3° Les carbures à trois métaux n'ont fait l'objet d'aucune recherche systématique; nous en devons deux représentants à M. J. de Benneville (19).

b) *Mélanges riches en carbure.*

La composition des masses réagissantes varie selon que les métaux constitutifs entrent dans les mélanges à l'état libre ou à l'état d'oxydes; dans ce dernier cas, en effet, il faut nécessairement les réduire et pour cela travailler en présence d'une plus grande quantité du carbone.

P. Williams (8), pour préparer le carbure de chrome et de fer $2 \text{ C}^2\text{Cr}^3$, 3 CFe^3 , chauffe dans un creuset de charbon pendant cinq minutes au four électrique ($I = 900$ ampères; $V = 45$ volts) un mélange de :

Sesquioxyde de chrome pur ..	200
Fer	200
Coke de pétrole	70

Pour obtenir le carbure de fer et de molybdène CFe^3 , CMo^2 , la durée de la chauffe et les constantes électriques restant les mêmes que ci-dessus, la composition du mélange doit être :

Bioxyde de molybdène, obtenu par calcination du molybdate d'ammonium au four Perrot :	130
Fer	300
Coke de pétrole	50
et pour le carbure de fer et de tungstène :	
Acide tungstique	150
Fer	250
Coke de pétrole	80

Si les deux métaux sont à l'état libre, le pourcentage de carbone diminue. Exemple : préparation du carbure de

chrome et de tungstène $3 \text{ C}^2\text{Cr}^3$, CTu^2 par Moissan et Kouznetzow (4).

Chrome	10,
Tungstène	7,5
Charbon	0,2
Cuivre	150.

$I = 400$ ampères; $V = 75$ volts.

L'ébullition du cuivre est maintenue pendant 2 minutes.

Il faut remarquer ici la présence d'un métal supplémentaire, le cuivre, en quantité notable, et dont il faudra, par la suite, se débarrasser.

Il est probable que ce métal, dont la carburation directe n'a pas été réalisée, intervient ici uniquement pour constituer un milieu propice à la cristallisation du carbure multiple.

Si, au contraire, les deux métaux sont à l'état de combinaisons oxygénées, la teneur en carbone est relevée. Mais il semble cependant que les auteurs emploient moins de carbone que la théorie en exige, tenant compte de l'intervention du creuset de graphite et aussi probablement de l'énorme quantité de gaz oxycarbonés, réducteurs, produite par les électrodes du four électrique en plein travail. Les auteurs précédents préparent encore, par exemple, le carbure $3 \text{ C}^2\text{Cr}^3$, CTu^2 à partir de :

Sesquioxyde de chrome	100	$I = 400$ amp.
Acide tungstique	45	$V = 75$ volts.
Coke de pétrole	30	$t = 5$ min.

2° MATÉRIEL.

Bien que la thermochimie des carbures multiples soit un chapitre encore inexploré de la chimie minérale, l'expérience précédemment acquise dans l'étude des carbures simples avait

suffisamment démontré que tous ces corps constituent des produits réfractaires et que l'intervention des hautes températures est indispensable pour leur synthèse.

On sait, en effet, que l'action du carbone sur les métaux devient de plus en plus vive avec l'élévation de la température jusqu'aux 3500° du four à arc. Le carbone y subit alors une dépolymérisation notable, sa vapeur entre dans un état où sa réactivité est tout à fait propice à sa combinaison avec le métal, lui-même à l'état de vapeur.

Les recherches concernant les mélanges pauvres en carbure ressortent de la technique industrielle; le chauffage est pratiqué, soit au creuset, soit au four Martin, soit encore au four électrique (type Keller ou Stassano).

Les travaux sur les mélanges riches en carbures ont été poursuivis à l'aide du four électrique à arc de Moissan, la puissance mise en jeu atteignant au moins 30 kilowatts. Aucune tentative ne semble avoir été entreprise avec d'autres fours moins encombrants, plus maniables et plus souples; la température qu'ils permettent d'atteindre serait peut-être d'ailleurs insuffisante.

Au sujet des fours électriques, le lecteur, pourra lire avec intérêt les excellentes monographies rédigées par Moissan lui-même ⁽²³⁾ et par Lebeau et ses collaborateurs ⁽²⁴⁾.

B) EXTRACTION DES CARBURES MULTIPLES DES MÉLANGES LES CONTENANT

Pour séparer le carbure multiple de la masse au milieu de laquelle il se trouve le plus souvent à côté des carbures simples, les méthodes chimiques et les méthodes physiques tour à tour ont été appliquées, soit isolément, soit concurremment.

EXTRACTION DIRECTE.

Il est rare que l'on puisse extraire directement le carbure du milieu générateur comme on retire une dent de squalé d'un bloc de phosphate naturel. MM. Carnot et Goutal ⁽¹⁴⁾ cependant ont pu séparer, de cette manière, le carbure de fer et de manganèse 2CFe^3 , CMn^3 d'un gros échantillon de ferromanganèse industriel.

EXTRACTION PAR VOIE CHIMIQUE.

Nous avons déjà dit que la condition sine qua non d'extraction d'un carbure simple ou multiple était sa résistance plus grande vis-à-vis des réactifs d'attaque que celle de la gangue où il est inclus. On conçoit alors aisément que ces réactifs devront être assez variés pour constituer une gamme suffisamment étendue où le chimiste pourra faire un choix rationnel assez large.

La revue que nous allons passer des agents d'attaque jusqu' alors utilisés étant elle-même fonction du nombre de carbures connus, le lecteur ne s'étonnera pas qu'elle soit très courte et qu'elle comprenne surtout des acides, les carbures isolés leur offrant généralement une assez grande résistance.

Attaque en milieu acide minéral.

Les *acides étendus* (ClH ou NO^3H) suffisent parfois à l'attaque. Exemple : extraction de 3CFe^3 , C^2Cr^3 des aciers chromés ⁽¹³⁻²²⁾, l'extraction de CFe^3 , CTu par Carnot et Goutal ⁽¹⁴⁾ à partir d'aciers à 2 % de carbone. Dans ce dernier cas, l'acide concentré du commerce est étendu de dix fois son volume d'eau et l'attaque se fait à l'abri de l'air.

Mais il est fait appel, dans beaucoup de cas, aux acides concentrés.

L'acide chlorhydrique pur utilisé à la température de 60°C permet le traitement de ferrochromes industriels riches en chrome (Cr : 60 % — Fe : 30 % — C : 10 %) en vue de l'isolement du carbure CFe^3 , 3 C^2Cr^3 ⁽¹⁸⁾; des ferrotungstènes, d'où le composé 2 CFe^3 , 3 CTu^2 ⁽¹⁹⁾. Autres exemples : préparation du carbure de fer et de molybdène par Williams ⁽³⁾, du carbure de chrome et de tungstène par Moissan et Kouznetzow, à partir des composés oxygénés des métaux ⁽⁴⁾. La durée de l'attaque peut atteindre quarante-huit heures.

L'acide nitrique est tout indiqué lorsque les masses à dissoudre renferment du cuivre. Exemple : 3 C^2Cr^3 , CTu^2 par le premier procédé de Moissan et Kouznetzow ⁽⁴⁾.

L'eau régale à la température du bain-marie pendant deux ou trois heures selon l'importance de la prise d'essai, peut rendre service dans les cas difficiles. Exemple : séparation du carbure de chrome et de fer 2 C^2Cr^3 , 3 CFe^3 par Williams ⁽⁸⁾. Autres exemples : séparation de C^2FeCr^3 et $\text{C}^3\text{Fe}^7\text{Cr}^2$ par Behrens et Van Linge ⁽¹²⁾.

Le *bisulfate*, agissant comme générateur d'acide sulfurique, est employé parfois pour compléter une attaque difficile dans les cas de ferrochromes riches en chrome ⁽²²⁾.

Attaque en milieu acide organique.

Les acides précédents constitueraient en revanche des réactifs trop violents pour le traitement des ferromanganèses étudiés par Carnot et Goutal ⁽¹⁴⁾. Pour surmonter les difficultés inhérentes à la similitude des différentes combinaisons du carbure de fer et du carbure de manganèse coexistant dans

ces alliages, ces deux savants ont dû s'adresser à l'*acide acétique* dilué au 1/20. C'est à eux que l'on doit la connaissance des carbures CFe^3 , 2CMn^3 et 2CFe^3 , CMn^3 . Les propriétés de ces deux carbures sont en réalité presque identiques et leur séparation n'est pas facile; le premier s'obtient plus aisément à partir de ferromanganèses riches ($\text{Mn} = 60$ à 74%), le second, toujours accompagné du précédent, de ferromanganèses moins riches ($\text{Mn} = 35$ à 60%).

Attaque en milieu basique.

Lorsque le mélange réactionnel contient un acide et que celui-ci n'a pu être complètement transformé à la température du four électrique, un traitement à l'ammoniaque devient nécessaire pour en éliminer les dernières traces. Exemple : préparation du carbure de chrome et de tungstène à partir de l'acide tungstique (4).

Attaque en milieu basique et salin à la fois.

Lorsque le carbure est lui-même sensible à l'action de l'acide acétique, il devient indispensable de diminuer fortement l'ionisation de cet acide et même de passer en milieu basique. Le carbure CFe^3 , 4CMn^3 , par exemple, soluble dans l'acide acétique étendu et froid, n'a pu être extrait des ferromanganèses titrant de 74 à 85% de manganèse qu'au moyen d'une ébullition à l'abri de l'air en présence d'une solution ammoniacale d'acétate d'ammonium.

EXTRACTION PAR VOIE PHYSIQUE.

Les méthodes précédentes ne conduisent pas toujours directement au but. Le réactif, après avoir dissous les métaux libres et décomposé les carbures les plus fragiles, laisse un résidu constitué pratiquement par le carbure multiple, les

carbures simples les plus résistants et du graphite en notable proportion. Deux méthodes suffisent à séparer les constituants de ce mélange : la méthode gravifique et la méthode magnétique.

Extraction par différence de densité.

Cette méthode est basée sur le principe suivant :

Soit à séparer un mélange intime de deux corps A et B, de densités 1 et 2 ; s'il existe un liquide, inactif chimiquement sur chacun d'eux et ne les dissolvant pas, possédant d'autre part une densité intermédiaire entre 1 et 2, il suffira de jeter le mélange dans ce liquide pour voir A flotter et B couler au fond.

Le petit tableau ci-dessous montrera les applications qu'on a faites de ce principe à la séparation des carbures multiples.

Tableau IV

Carbure séparé		Autres constituants du mélange		Liquide utilisé		Référence
Formule	Densité	Désignation	Densité	Désignation	Densité	
$3 \text{ CFe}^3, 2 \text{ C}^3\text{Cr}^3$	7,22 à + 19°	graphite	2,2	Bromoforme		Williams (3)
$\text{CFe}^3, 3 \text{ C}^3\text{Cr}^3$	?	?		Liquueur lourde de borotungstate de cadmium ○	3,28	Carnot et Goutal (13)
$\text{CFe}^3, \text{CMo}^2$	7,47 à 18°	graphite	2,2	Bromoforme ou iodure de méthylène		Williams (3)
CFe^3, CTu	?	parties légères		$\text{CH}_2 \text{ I}_2$	3,40	Carnot et Goutal (13)

○ C'est la liqueur de Klein. On a signalé encore la liqueur de Thoulet (iodure double K et Hg en solution saturée ; $d = 2,77$ à $2,9$) — l'iodure de méthyle, $d = 2,237$ et le tétrabromure d'acétylène $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$; $d = 2,95$.

Méthode magnétique.

On dispose d'une méthode encore plus simple, lorsqu'un seul ou plusieurs des constituants du mélange à séparer peut être attiré par l'aimant.

Voici quelques exemples d'application du triage électromagnétique à la séparation des carbures multiples :

Tableau V

	Carbure séparé	Autres constituants du mélange
<i>Premier cas :</i> Le carbure multiple n'est pas magnétique	CFe^3 , CMo^2 non magnétique.	Graphite, fer (on séparera ensuite par densité)
<i>Deuxième cas :</i> Le carbure multiple est magnétique.	2CFe^3 , 3CTu^2 magnétique.	Graphite, CTu non magnétique.

EXTRACTION PAR VOIE ÉLECTROCHIMIQUE.

Arnold et Read ⁽¹⁵⁾ ont réussi l'enrichissement d'un acier au manganèse par voie électrochimique. En plaçant au pôle positif d'un bain d'électrolyse, acidulé par l'acide sulfurique, un acier de composition :

C	0,55 %
Fe	98,40
Mn	1,73
Si	0,02
P	0,02
S	0,028

préalablement recuit, ils ont obtenu, comme résidu non transporté de la cathode, une poudre grise de composition répon-

dant à la formule brute C^3Fe^7Mn . (C % : 7,45 — Mn % : 11,40).

L'état cristallin du solide soumis à l'électrolyse semble avoir une importance notable. Toutes choses égales d'ailleurs, l'acier précédent n'ayant subi aucun recuit préalable aurait conduit à un résidu moins riche en manganèse et correspondant seulement à la formule brute de $C^8Fe^{17}Mn$.

D'autres renseignements sur la technique de Arnold et Read ont été publiés ailleurs (17).

Les chercheurs (18-25-27) de l'école japonaise semblent avoir adopté cette méthode de décomposition électrolytique pour la recherche des carbures dans différents aciers rapides au chrome, au manganèse, au tungstène, en vue de leur étude magnétique. Honda et Murakami, par exemple, ont obtenu ainsi une poudre noire contenant 8,10 % C, 31,71 % Fe, 53,70 % Tu à partir d'un acier suédois titrant 5,38 % Tu.

Mais il nous faut remarquer en passant l'étrangeté des deux formules données par Arnold et Read. En écrivant ces formules de la manière suivante :

3 $C^3Fe^7Mn = C^9Fe^{21}Mn^3 = CMn^3$, $C^8Fe^{21} = CMn^3$, 7 $CFe^3 + C$
 3 $C^5Fe^{17}Mn = C^{24}Fe^{51}Mn^3 = CMn^3$, $C^{28}Fe^{51} = CMn^3$, 17 CFe^3
 + 5 C, on se rend compte que chacun des carbures CMn^3 ,
 7 CFe^3 et CMn^3 , 17 CFe^3 , de composition un peu inattendue, reste souillé le premier d'un atome de carbone, soit 1,02 % de la masse totale, le second de cinq atomes, soit 1,86 %.

On pourrait faire une observation du même genre sur le carbure de Honda et Murakami.

Nous en concluons que la méthode électrochimique constitue une méthode d'enrichissement des alliages ou carbures, mais non un procédé d'extraction de ceux-ci à l'état très pur.

IV. — Propriétés physiques

Le tableau VI ci-joint résume les seules propriétés physiques actuellement signalées à propos des carbures multiples. Nous y avons joint en caractères typographiques différents les propriétés des carbures simples constitutifs afin de permettre quelques comparaisons.

L'examen de ce tableau appelle plusieurs observations intéressantes.

Les carbures multiples, combinaisons d'un élément métalloïdique, le carbone, avec plusieurs éléments métalliques (fer, chrome, tungstène, etc...), possèdent, au point de vue extérieur, les caractères propres à ces derniers : la couleur et l'éclat dit métalliques, la densité élevée, la dureté.

La *structure cristalline*, dans certains cas, a fait l'objet d'observations, non seulement sur la forme, mais encore sur les dimensions réelles.

La *densité* d'un carbure multiple ne peut être calculée à partir des densités des carbures simples constituants. Tantôt elle est comprise entre ces valeurs, tantôt elle leur est supérieure.

Exemples :

1°	CFe ³	CMo ²	CFe ³ , CMo ²
	$\Delta = 7,62$	$\Delta = 8,9$	$\Delta = 7,47$ (valeur de la moyenne
			$\frac{7,07 + 7,9}{2} = 7,98$)
2°	C ² Cr ³	CFe ³	C ⁷ Cr ⁶ Fe ⁹ (2 C ² Cr ³ , 3 CFe ³)
	$\Delta = 5,62$	$\Delta = 7,07$	$\Delta = 7,22 > 7,07 > 5,62$.

En ce qui concerne les carbures simples, la connaissance des densités a permis, jusqu'à un certain point (⁶), l'étude de la contraction de la matière à l'intérieur de la molécule.

Tableau VI
PROPRIÉTÉS PHYSIQUES
1° CARBURES A DEUX MÉTAUX

Carbures simples	Carbures multiples	Couleur	Cristallisation	Densité	Magnétisme	Dur-té
C^2Cr^3			<i>Lamelles brillantes, aspect gras.</i>	$5,62 \oplus$		<i>Raie quartz et topaze.</i>
CFe^3		<i>Blanc brillant.</i>	<i>Lamelles minces ou argentées jusqu'à $1\text{ m}/\text{m}$.</i>	$d_{16} = 7,07$ (Moissan)	<i>Magnétique.</i>	
	$C^2Cr^1Fe^3$	<i>Blanc d'argent.</i>	<i>Cristaux.</i>	$d_{23} = 6,944$ (Campbell)	Non magnétique.	Dur comme tourmaline.
	$C^3Cr^3Fe^7$	<i>Blanc</i>	<i>En écailles, Cristaux.</i>		Magnétique P. C. $\approx 150^\circ$.	Dur comme tourmaline.
	$C^5Cr^3Fe^9$	<i>Rappelant nickel.</i>	<i>Prismatiques formés d'aiguilles fines très cassantes.</i>		Non magnétique	Très dur, raie le verre mais non le quartz.
	$C^7Cr^6Fe^9$		<i>En écailles.</i>	$7,22 \pm 19$	Non magnétique.	
	$C^7Cr^9Fe^3$		<i>Prismes exagenaux.</i>		Non magnétique.	
C^2Tu^2		<i>Gris de fer.</i>		$16,06$	»	<i>Raie le corindon.</i>
	$C^10Cr^9Fe^{27}$	<i>Gris métallique.</i>	<i>Grains cristallins.</i>	$8,41 \text{ à } 22^\circ$	»	Très dur, raie facilement qu'un 12. topaze et même rubis mais pas le diamant.
CMn^3	$C^7Cr^4Tu^2$		<i>Cristallisé Cassure brillante</i>	$d_{17} = 6,89$	»	

1° CARBURES A DEUX MÉTAUX (suite)

— 31 —

Carbures simples	Carbures multiples	Couleur	Cristallisation	Densité	Magnétisme	Dureté
CMo^2	$C^3Fe^3Mn^6$	Gris.	Cristallin.		Non magnétique.	
	$C^3Fe^6Mn^3$				»	
	C^3Fe^7Mn				»	
	$C^5Fe^3Mn^{12}$	Blanc brillant.	Fragile, prismes allongés, clivage facile.	8,9		
	$C^5Fe^{13}Mn^3$					
	$C^8Fe^{17}Mn$					
	$C^2Fe^3Mo^2$	Gris fer.	Poudre cristalline, cristaux arborescents rappelant antimoine.	7,47 à + 18°	»	
	C^3Fe^3Tu	Brillante de pyrite.	Petits prismes.	13,4 à 18°	Magnétique.	Raie le verre non le quartz.
	C^5Fe^3Tu					
	$C^5Fe^3Tu^6$					
	$C^5Fe^6Tu^6$					

2° CARBURES A TROIS MÉTAUX

Carbures simples	Carbures multiples	Couleur	Cristallisation	Densité	Magnétisme	Dureté
	$C^4Fe^7(CrMo)^8$	Bleu gris acier foncé.	Prisme hexagonal 0,8 à 1,2 sur 0,3 m/m.	7,473		
	$C^4Fe^7(CrTu)^6$	Jaune franc.	Prismes hexagonaux un peu plus étroits.	12,80		

⊕ 6,47 d'après « Le Four Electrique » (22).

Voyons les résultats des calculs pour les carbures multiples.

Calculons la contraction d'après la formule :

$$C = \frac{\text{Volume des composants} - \text{volume des composés}}{\text{Volume des composants}}$$

et le volume V_c restant à la disposition d'un atome de carbone après avoir retranché du volume du carbure le volume du métal.

$$V_c = \frac{\text{Volume des composants} - \text{volume total des métaux}}{\text{Nombre d'atomes de carbone}}$$

(Voir tableau VII ci-contre)

L'examen des colonnes V_c et C de ce tableau montre que, comme dans le cas des carbures simples, la place laissée pour un atome de carbure est extrêmement variable.

Pour le carbure multiple de chrome, de fer et de tungstène, le volume du carbure est même moindre que celui des métaux seuls, comme dans le cas de C^2Li^2 et C^2Na^2 .

Le volume V_c à la disposition d'un atome carbure dans un carbure multiple paraît tantôt inférieur (Cr et Fe, Cr et Ta), tantôt supérieur (Fe et Mo), tantôt intermédiaire (Fe et Tu) par rapport aux volume correspondants dans les carbures simples constitutifs.

Même observation (en sens inverse) pour les valeurs de C .

En somme, dans l'état actuel de nos connaissances, aucune relation générale ne peut être tirée avec certitude de ces données. Mais il est fort probable que ces nombres sont entachés d'erreurs pouvant provenir par exemple de l'existence de cavités microscopiques, mais bien réelles, à l'intérieur de la masse soumise aux mesures. Les méthodes adop-

Tableau VII

Formule du Carbone	DENSITÉ			VOLUME						Vc	Volume du carbone compo- sant	C	Poids moléculaire
	du Carbone	du Métal			du Carbone	du Métal			Somme A B C				
		A	B	C		A	B	C					
$C^7Cr^6Fe^9$	7,22 à + 19	6,92	7,2		124,38	45,09	68,8		113,89	1,5	38,18	0,182	893,62
$C^7Cr^9Tu^2$	8,41 à + 12	6,92	18,7		109,40	67,64	19,68		87,34	3,15	38,18	0,128	920,09
$C^2Fe^3Mo^2$	7,47	7,2	9,01		51,34	22,93	21,30		44,23	3,55	10,90	0,07	383,52
$C^5Fe^3Tu^6$	13,4 à + 18	7,2	18,7		99,36	22,93	59,04		81,97	3,47	27,27	0,090	1351,52
$C^4Fe^7Cr^6Mo^3$	7,473	7,2	6,92	9,01	217,17	53,51	60,12	85,23	198,86	4,57	21,80	0,015	1622,96
$C^4Fe^7Cr^6Tu^6$	12 80	7,2	6,92	18,7	144,96	53,51	45,09	59,04	157,64	-3,18	21,80	0,19	1844,94
C^2Cr^3										4,74		0,042	
CFe^3										2,4		0,107	
CTu^2										3,9		0,061	
C^2Mo^2										1,6		0,144	
C^2Li^2										-0,38		0,338	
C^2Na^2										-1,50		0,238	

tées pour ces mesures de densité n'ont d'ailleurs pas été indiquées dans les mémoires originaux. Nous pensons que la méthode très simple et très précise à la fois préconisée par M. Damiens ⁽²⁴⁾ pour les corps solides conviendrait parfaitement à ce genre de recherches.

Le *magnétisme* non plus n'est pas une propriété additive chez les carbures multiples. Les carbures de chrome et de fer de Carnot, Goutal, Williams d'une part, ceux de fer et molybdène d'autre part en sont autant d'exemples typiques : l'aimant ne les attire pas, tandis que le carbure de fer lui-même est doué de magnétisme. On pourrait citer également les trois carbures multiples de chrome et de fer isolés par Murakami ⁽¹⁶⁾ : le carbure α ou CCr^4 , $(\text{CFe}^3)^{18}$ est magnétique, les carbures β ou CCr^4 , $(\text{CFe}^3)^9$ et γ ou CCr^4 , CFe^3 , au contraire, ne le sont pas.

Dans ce domaine, les mesures quantitatives sont rares. Honda et Murakami ⁽¹⁸⁾ ont étudié, ainsi qu'Arnold et Read ⁽¹⁷⁾ le magnétisme des aciers au tungstène ; ils prétendent avoir décelé par cette méthode l'existence d'un carbure magnétique de fer et de tungstène, dont nous avons trouvé la formule $\frac{1}{2} \text{CFe}^3$, CTu dans une autre publication de ces mêmes auteurs ⁽²⁵⁾. Ishiwara s'est également attaché à cette question ⁽²⁶⁾. Mais en réalité ces recherches sur des carbures noyés au sein d'une énorme masse métallique, telle qu'un acier, ne nous intéressent guère ; celles pratiquées sur des carbures réellement isolés sont trop vagues.

Pour fixer les idées sur l'ordre de grandeur des constantes thermomagnétiques de ces carbures complexes, disons que l'aimantation spécifique, pour un champ de 500 gauss,

TABLEAU VIII.

Carbures simples	Carbures multiples	Référence	Fluor	Chlore	Brome	Iode	Oxygène	Soufre	V
Cr^3		36							
Fe^3		37-46		$\angle 100^\circ \text{ inc.}$	100° inc.	$R. \text{ inc.}$	$\angle 150^\circ \text{ inc.}$	500° inc.	<i>sec : ina- sauf é- pyroph- humide: C</i>
	$\text{C}^7\text{Cr}^6\text{Fe}^9$	3		R. attaque	R. attaque lente	R. attaque lente	à 500° attaque		
Tu^2		47	à froid incand.	rien	rien	rien	à 500° inc.		
	$\text{C}^7\text{Cr}^{10}\text{Tu}^2$	4		attaque vers 400°	attaque vers 500°	rien à 500°	rien	rien	très stab- de comb- avec cha- oxyhyo
	$\text{C}^3\text{Fe}^3\text{Mn}^6$	14							
	$\text{C}^5\text{Fe}^3\text{Mn}^{12}$	14							
Mo^3		48	dès basse temp. → fluorure volatil	R.S. attaque	R.S. attaque		$R. \rightarrow \text{acide}$ molybdique	500° rien	
	$\text{C}^2\text{Fe}^3\text{Mo}^2$	3-14		attaque à chaud	attaque à chaud	attaque à chaud			
	$\text{C}^5\text{Fe}^3\text{Tu}$	11-18							
	$\text{C}^5\text{Fe}^6\text{Tu}^6$	2		R. chlorures Fe et Tu	au rouge ← attaque plus lente qu'avec Cl →		R. oxygène sec lente	R. rien	air hu attaq
	$\text{C}^4\text{Cr}^8\text{Fe}^7\text{Mo}^8$	19		R. attaque	R. attaque	R. attaque			
	$\text{C}^4\text{Cr}^6\text{Fe}^7\text{Tu}^6$	19		R. attaque	R. attaque	R. attaque			

Propriétés Chimiques des Carbures Multiples

	Acide fluorhydrique	Acide chlorhydrique	Acide nitrique	Acide sulfurique	Acide acétique	Acide sulfhydrique
		<i>conc. rien étend. attaque lente</i>	<i>fumant, rien</i>			
		<i>gazeux 600° attaque</i>	<i>fumant, rien</i>			
able nt. que O ³ Fe ³	← acides étendus, attaque avec production de gaz variés →					
		gaz ou solution attaque lente	rien			
		<i>rien</i>	<i>bouillant attaque</i>	<i>rien</i>	<i>rien</i>	
pas ison neau ue	rien	à chaud gaz (CH ¹ et H ²)	rien	rien		
					insoluble étendu et froid	
					soluble si trop étendu et froid	
						à 1200° sulfure
		à chaud, attaque par gaz et solution	facilement soluble			
		conc. et chaud rien		dissolution rapide	dissolution rapide	
e	hydracides gazeux — rien, mais solution en tube scellé à 250° attaque		dissolution rapide			
	← dissous	rien →	attaque très légère	attaque lente		
	← dissous	rien →	attaque très légère	attaque lente		

VIATIONS : R. : au rouge. R. S. : rouge sombre. Inc. : incandescence. Vol. : volatil.

au régale	Eau régale et acide fluor- hydrique	Potasse fondue	Sels oxydants fondus	Eau	Chaleur
rien		attaque légère	NO^3K attaque	rien même à 100°	
				rien à froid	R. franc $\rightarrow$ charbon et fer moins carburé
rien				500° destruction oxydation	
			attaque incand.	rien	
rien	rien	attaque très lente	$\text{NO}^3\text{K} + \text{CO}^3\text{K}^2$ tungstate et chromate rapide	rien	
				rien même bouillante	
		$\leftarrow$ attaque facile $\rightarrow$			
				rien	
		attaque	$\text{NO}^3\text{K} + \text{ClO}^3\text{K}$ attaque		
		attaque	$\text{NO}^3\text{K} + \text{ClO}^3\text{K}$ attaque		
		attaque facile	attaque facile		
		attaque facile	attaque facile		

est égale à 5,5 lorsque celle de la cémentite vaut 14,4 (soit 1/10 environ de celle du fer pur).

Les courbes tracées par examen du carbure au magnétomètre sont parfaitement réversibles tant que la température ne dépasse pas de beaucoup le point critique, soit 400° pour un carbure de composition 8,10 % C, 31,71 % Fe, 53,70 % Tu. Au-dessus de ce point, vers 600° , il se produit une dissociation du carbure, qui se marque par un fléchissement prononcé, puis à 700° , non seulement, on note la décomposition en deux carbures simples, mais encore la décomposition de la cémentite elle-même en carbone et fer. A 850° , la décomposition est complète, la courbe a l'apparence de celle du fer pur ⁽²⁷⁾.

Dureté.

Le manque de précision se retrouve encore dans l'indication de la dureté.

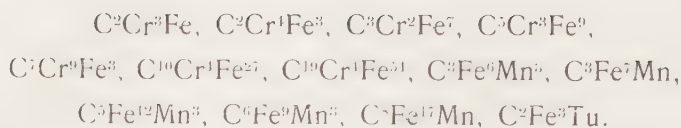
La *fragilité*, propriété physique corrélative de la dureté, ne paraît pas non plus avoir fait l'objet d'observations soignées.

Enfin, disons que l'école japonaise s'est occupée de *conductibilité calorifique* et de *conductibilité électrique*, mais seulement au sein de masses métalliques.

V. — Propriétés chimiques

Le tableau VIII ci-joint résume les propriétés chimiques spéciales aux carbures multiples. A son sujet, quelques remarques générales peuvent être faites.

Le nombre des carbures multiples actuellement connus est de 22. Le tableau VIII n'en signale que 9. Aucune propriété chimique n'a été étudiée pour les 13 carbures suivants :



Action des éléments. — Elle est en somme peu étudiée. Il semble cependant que des carbures multiples présentent une résistance parfois notablement différente de celle des constituants pris individuellement. Le carbure de chrome et de fer $C^7Cr^6Fe^3$, par exemple, n'est attaqué par le chlore qu'au rouge tandis que le carbure de fer est porté à l'incandescence dans ce gaz sans qu'il soit nécessaire d'amorcer la réaction au-dessus de 100° .

Action de l'eau. — Cette action, très curieuse et très différente selon les carbures simples auxquels elle s'adresse, n'a fait l'objet d'aucune étude systématique sur les carbures doubles.

Action des acides. — Les acides interviennent dans les réactions chimiques, on le sait, par l'intermédiaire de leur hydrogène ionisé. Il y a donc lieu de distinguer, s'il s'agit d'intervention en phase liquide, les acides concentrés et les acides dilués d'une part, la nature même de ces acides d'autre part. L'étude des procédés d'extraction par voie chimique nous a montré quelques exemples d'applications de ces différences de propriété.

Action de la chaleur. — L'influence de la chaleur sur les carbures multiples semble avoir été peu étudiée. Honda et Murakami ⁽²⁵⁾ signalent à propos d'aciers magnétiques au tungstène, que le point critique pour le carbure $4 CFe^3$, CTu est 400° . Au-dessus de ce point le carbure multiple se disso-

cie en ses éléments; ceux-ci, d'ailleurs peuvent se recombinaer différemment, selon l'équation suivante, par exemple :



Ishiwara ⁽²¹⁾ mentionne que le carbure « double » de fer et de manganèse magnétique, se transforme d'abord en magnétite par oxydation dès 400°, puis, la température s'élevant, en cémentite exempte de fer et d'oxydes magnétiques. D'après le même auteur, le carbure « double » de fer et de tungstène (magnétique) se décompose également à haute température.

SECONDE PARTIE

Recherches expérimentales sur un carbure multiple d'aluminium et de calcium

I. — Préparation des mélanges réactionnels

1° PRINCIPES DE LA CONFECTION DES MASSES RÉACTIONNELLES

Les matières premières indispensables à la préparation du carbure envisagée sont au nombre de trois :

Le charbon,

La chaux,

L'alumine (ou l'aluminium métallique lui-même).

Il est indispensable d'une part d'employer des substances aussi pures que possible, et d'autre part de les pulvériser finement.

On conçoit aisément que la présence d'impuretés puisse amener un certain nombre d'erreurs importantes, soit dans la composition même du carbure multiple obtenu par rapport à celle du carbure attendu, soit dans la composition des gaz dégagés ultérieurement par l'action de l'eau sur ces carbures.

Quant à la finesse des grains constituant le mélange, elle s'impose non seulement pour faciliter la réaction par un con-

tact plus intime des corps en présence, mais encore pour en assurer l'agglomération plus parfaite, plus solide, d'où résultera la bonne tenue de la masse dans le creuset de graphite, au souffle puissant du four électrique.

Les quantités de substances mises en œuvre ont été calculées d'après les équations théoriques suivantes, sans aucun excès de l'une d'elles en général et de carbone en particulier, l'atmosphère du four à arc étant déjà notablement oxy-carboné, c'est-à-dire réductrice.

$$\begin{array}{l} \text{Equations} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Pour la chaux : } \text{OCa} + 3 \text{ C} = \text{C}^2\text{Ca} + \text{CO} \\ \text{Pour l'alumine : } 2 \text{ O}^3\text{Al}^2 + 9 \text{ C} = \text{C}^3\text{Al}^4 + 6 \text{ CO} \\ \text{Pour l'aluminium : } 4 \text{ Al} + 3 \text{ C} = \text{C}^3\text{Al}^4 \end{array} \right. \end{array}$$

A propos de chaque essai d'ailleurs, ces équations seront rappelées, chacune d'elles étant multipliée par un facteur convenable pour obtenir, par addition, un carbure multiple du type général $[\text{C}^2\text{Ca}]^m, [\text{C}^3\text{Al}^4]^n$.

2° PRÉPARATION ET ANALYSE DES MATIÈRES PREMIÈRES

PRÉPARATION DU CHARBON PUR.

On a vu, dans la première partie de ce travail, consacrée à la revue bibliographique du sujet, que les auteurs introduisent l'élément carbone par l'intermédiaire du coke de pétrole. Cette variété de charbon artificiel constitue, en effet, une forme très pure de carbone.

Il nous a semblé préférable d'opérer avec du charbon de sucre, comme le faisait H. Moissan. Nous l'avons préparé à partir du sucre raffiné ordinaire du commerce.

Le sucre utilisé a d'abord été soumis à l'analyse pour

apprécier la quantité du résidu minéral fixe après calcination.

Analyse du sucre. — Ruff et Jellinek ⁽³⁰⁾ prétendent que le charbon de sucre peut laisser 9,36 % de son poids de cendres, alors que le charbon d'une résistance de four en donnerait seulement 0,08 %. Nous avons été vivement frappé par ces affirmations car l'inverse paraît beaucoup plus vraisemblable.

D'après un ouvrage du Docteur O. Wohryzek ⁽³¹⁾ sur la chimie de l'industrie du sucre et quelques indications bibliographiques ^(32, 33, 34) citées par cet auteur, la teneur en matières minérales solubles dans les raffinades les plus pures serait de l'ordre de 0,01 %. Ce chiffre, déterminé par une méthode de conductibilité électrique, est, on le voit, très éloigné de la valeur 9,36 % indiquée par Ruff et Jellinek.

Pour avoir au moins une idée de la teneur de nos matières premières en impuretés, nous avons procédé sur les échantillons moyens de sucre de la manière suivante : nous avons attaqué 5 gr. 0002 de sucre dans un creuset de platine par 30 cc. d'acide sulfurique mis en trois fois. Le résidu, après calcination, est de 0 gr. 0066, soit 0,13 %.

Préparation du charbon de sucre. — 1 kilogr. de sucre en morceaux est chauffé dans une capsule de fer d'une capacité de 5 litres au moyen d'un bon fourneau à gaz. La contenance de cette capsule est indispensable car la matière, après s'être liquéfiée, puis caramélisée, gonfle énormément et menacerait fréquemment de déborder hors d'un récipient plus petit. Le foisonnement s'accompagnant de la production d'abondantes vapeurs d'abord inodores ou d'odeur agréable, puis de plus en plus âcres et piquantes, nous avons été amené à opérer sous une hotte à tirage forcé. D'ailleurs, les vapeurs

en question sont combustibles et, si l'on travaille sans précaution, le contenu de la capsule, c'est-à-dire à la fois les vapeurs et le sucre en voie de décomposition, prend feu et le rendement en est diminué d'autant. Il faut donc pouvoir se tenir en permanence à proximité pour couvrir rapidement la capsule avec un carton d'amiante dès la première menace d'inflammation. Le chauffage est ainsi poursuivi de préférence à l'air libre jusqu'à cessation de dégagement gazeux. Puis, le couvercle d'amiante étant placé, on active un peu le chauffage pour porter la capsule au rouge ; on maintient cette température pendant un quart d'heure environ en brisant de temps en temps avec un ringard la matière boursouflée qui, sans cette petite précaution, ne serait plus en contact avec la paroi du récipient.

On laisse ensuite refroidir, on pulvérise au mortier et passe au tamis n° 40. La matière ainsi obtenu est conservée dans des flacons bien bouchés.

Elle pèse : 220 gr. Le rendement est donc de 22 %.

Lors de nos premiers essais, nous avons complété la préparation précédente par un second chauffage pendant une heure, et au four Perrot, dans un creuset de terre placé lui-même dans un second creuset isolé du premier par du charbon de bois pulvérisé. Mais nous avons reconnu que cette précaution était superflue.

PRÉPARATION DE LA CHAUX.

Analyse du calcaire. — La matière première utilisée pour préparer la chaux nécessaire à nos essais était tout simplement de vieux blocs pour four à arc taillés dans du carbonate de calcium relativement très pur dont voici d'ailleurs une analyse ;

Substance : 0,2138	SO ⁴ Ca : 0,2877 ; soit : OCa : 55,43 %
Substance : 0,6030	CO ² : 0,2680 ; soit : CO ² : 44,45 %
Substance : 4,0136	OH ² : 0,0026 ; soit : OH ² : 0,065 %

Total : 99,945 %

Décarbonatation du calcaire. — Il n'y a qu'à chauffer la matière première préalablement pulvérisée pour la priver de son gaz carbonique et la transformer en oxyde anhydre de calcium. Mais cette opération toute classique nécessite cependant une température assez élevée, une durée de chauffage suffisante et une atmosphère illimitée pour satisfaire aux conditions résumées par l'équation de la réaction réversible :



Un chauffage au four Perrot pendant six heures est suffisant pour une transformation intégrale en chaux.

La matière pulvérisée rapidement passée au tamis n° 40 est conservée en flacons soigneusement bouchés.

Analyse de la chaux. — Cette analyse est indispensable pour vérifier la transformation complète de CO³Ca en OCa.

Prise d'essai : 0,1053.

SO⁴Ca = 0,2552, d'où OCa % = 99,84.

ALUMINE ET ALUMINIUM.

Analyse de l'alumine. — Nous n'avons pas procédé à la préparation de l'alumine, car nous avons trouvé dans le commerce un produit satisfaisant, répondant aux essais et à l'analyse ci-dessous.

Ce produit, vendu sous le nom d'alumine calcinée, ne renfermait qu'une très petite quantité de fer ; mis en solution,

il a donné une très légère coloration bleue par le ferrocyanure de potassium après peroxydation, et une légère coloration rose avec le sulfocyanure d'ammonium. Sa teneur en alumine anhydre O^3Al^2 est de 99,9 %. On l'a déterminée par attaque au moyen de la potasse fondue (l'alumine calcinée est difficilement soluble dans les acides), reprise par l'eau acidulée, précipitation à l'état d'alumine hydratée au moyen de l'ammoniaque, etc...

Analyse de l'aluminium. — Un échantillon d'aluminium finement râpé, provenant de la collection du laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté de Pharmacie de Paris, nous a donné à l'analyse les résultats suivants et nous a servi sans autre traitement (Aluminium : 99,88 %, fer : 0,08 %). Le fer a été dosé colorimétriquement.

3° CONFECTION DES MASSES RÉACTIONNELLES

Les matières premières préalablement pulvérisées et conservées, comme on vient de le voir, à l'état sec, en flacon hermétiquement clos, sont rapidement pesées dans les proportions désirées et mélangées dans un grand mortier de porcelaine.

Dans nos premiers essais, les mélanges pulvérulents étaient additionnés d'essence de térébenthine et d'huile de sésame pour aider l'agglomération lors de la compression au mortier d'Abich. Les petits cylindres obtenus par ce procédé étaient ensuite portés pendant 6 à 12 heures dans une étuve à 100°, bien aérée, ce qui avait pour effet d'évaporer l'excès de liquide de liaison et de hâter la résinification partielle de la partie non évaporée.

Par la suite, nous avons supprimé l'huile de sésame et réduit la proportion d'essence de térébenthine, le séjour à

l'étuve étant alors, dans ce dernier cas, lui-même supprimé. Mais ces réductions successives n'ont été possibles qu'à partir du moment où nous avons disposé d'une presse puissante décrite plus loin sous le nom de presse Morane, comprimant en un seul bloc un cylindre d'un volume égal au contenu des creusets de graphite utilisés pour la chauffe.

Au reste, voici les caractéristiques essentielles des appareils de compression :

MORTIER D'ABICH. — Mortier d'acier universellement connu et utilisé pour la pulvérisation.

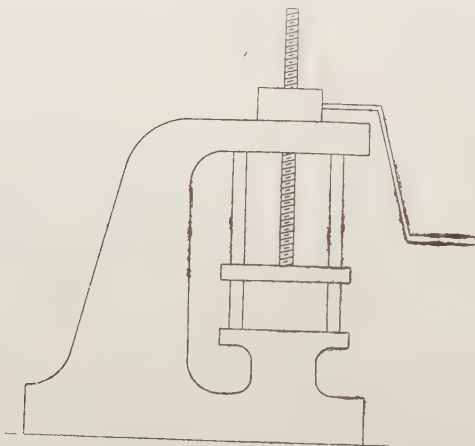
Diamètre intérieur de l'anneau 22,5 mm.

Hauteur intérieure de l'anneau 50,3 mm.

Hauteur des cylindres comprimés 38,0 mm.

Il suffit ici de remplir l'intérieur de l'anneau avec la matière à comprimer et de tasser cette dernière avec le charbon de l'appareil. Nous avons constaté maintes fois, à ce sujet, que l'agglomération était meilleure en frappant le piston légèrement et à nombreuses reprises plutôt que deux ou trois fois à grands coups.

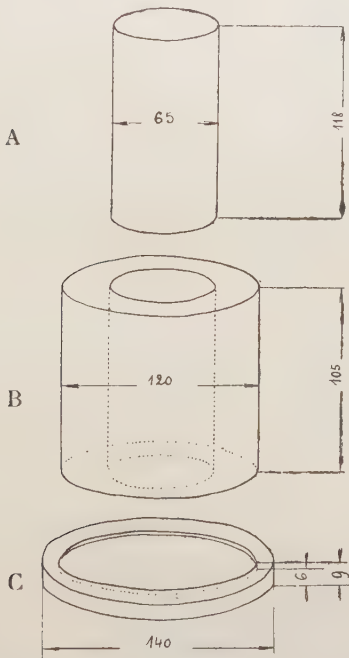
FIGURE I.



Presse "Morane" à vis

PRESSE MORANE. — C'est une presse à vis (figure 1) essentiellement constituée de deux plateaux en fonte, l'un fixe, l'autre mobile, ce dernier pouvant être rapproché lentement du premier, grâce à une vis actionnée par un levier. Le plateau fixe, ou socle, est solidaire d'un bâti rivé au sol de l'atelier. Le plateau mobile est guidé dans ses déplacements par deux tiges verticales, solidaires de ce même bâti, et de telle sorte qu'il s'abaisse ou s'élève parallèlement au socle sans tourner sur son axe; à cet effet, la pointe de la vis est montée folle en son centre. Enfin, grâce à un système convenable d'en-

FIGURE 2



Grand mortier d'Abich

cliquetage à rochet, le levier moteur n'est pas obligé de se déplacer de 360° pour que la vis avance de son pas. On ne saurait mieux comparer ce montage qu'à celui d'un pressoir à fruits, à pommes par exemple.

Le diamètre du plateau mobile est de 235 mm., sa course utile : 400 mm., le pas de la vis est de 14 mm.

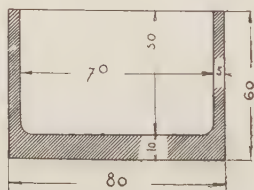
Pour utiliser cette presse et comprimer en un seul bloc un cylindre de matière de mêmes dimensions que les creusets de graphite, nous avons fait construire une sorte de grand mortier d'Abich, dont le croquis (figure 2) reproduit la perspective cavalière avec l'indication des dimensions. La hauteur du cylindre obtenu est évidemment fonction du poids de matière introduite dans le compresseur. Pour une quantité de substance de l'ordre de 200 gr. les dimensions sont les suivantes :

Hauteur environ 60 mm.

Diamètre exactement 65 mm.

La fabrication des blocs se fait en trois temps : remplissage du mortier, compression, démoulage. Pour démouler, il suffit d'opérer ainsi : relever le plateau supérieur de la presse, séparer la pièce C de l'ensemble des pièces A et B (voir croquis), remonter cet ensemble sur le socle de la presse en appuyant les bords de B sur deux petits madriers, de

FIGURE 3



Creuset de graphite

sorte que l'on puisse glisser sous B le creuset de graphite (figure 3) destiné à contenir le bloc, abaisser lentement le plateau supérieur de la presse; la matière poussée par l'intermédiaire de A, est chassée dans le creuset convenablement centré.

4° COMPOSITION DES MASSES RÉACTIONNELLES.

Pour chacun des essais de préparation, nous indiquons :

1° Les proportions relatives de OCa et de O³Al² (ou de Al);

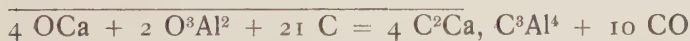
2° Les équations théoriques conduisant aux carbures multiples du type (C²Ca)^m, (C³Al)ⁿ, avec indication des quantités de matières premières à mettre en œuvre;

3° La composition du mélange introduit dans le creuset ainsi que le poids de ce dernier, les calculs étant faits à la règle avec une précision largement suffisante;

4° Le mode d'agglomération des masses.

ESSAI N° 1. — 2 OCa pour 1 O³Al².

Equations théoriques :



224 204 252

Matières utilisées : Chaux	64
Alumine	58,5
Charbon	72,5
Total	195

Dans un creuset de graphite pesant vide : 328 gr.

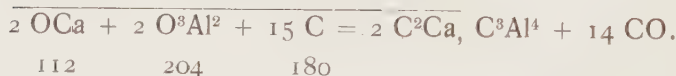
Poids total 523 gr.

Par suite d'une erreur de calcul, nous avons pris en réalité 82 gr. % de charbon au lieu de 79,5, soit un excès de carbone de 13,8 %.

La matière est agglomérée en un seul bloc à la presse Morane, sans huile de sésame, mais avec un peu d'essence de térébenthine (On n'a pas porté à l'étuve après imprégnation par l'essence).

ESSAI N° 2. — 1 OCa pour 1 O³Al².

Equations théoriques :



Matières utilisées :	Chaux		56
	Alumine		102
	Charbon		90

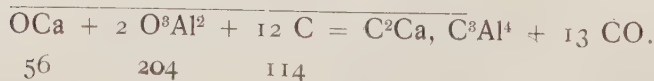
			248

Ici encore, nous avons pris un excès de carbone : 108 gr. au lieu de 90, soit 20 % en plus. Mais les proportions relatives de OCa et de O³Al² ont été respectées : $\frac{\text{OCa}}{\text{O}^3\text{Al}^2} = 1$.

Petit cylindre aggloméré au mortier d'Abich par essence de térébenthine et huile de sésame. Séchage à l'étuve à 100°.

ESSAI N° 3. — 1 OCa pour 2 O³Al².

Equations théoriques :



Matières utilisées (calcul à la règle) :

Chaux	25,4
Alumine	91,5
Charbon	99

Compression en petits cylindres avec huile de sésame, essence de térébenthine.

ESSAI N° 4. — 2 OCa pour Al¹.

Equations théoriques :



Le carbure multiple 2 C²Ca, C³Al¹ serait identique à celui de l'essai n° 2.

Matières utilisées :

Chaux	112
Aluminium	108
Charbon de sucre	108

Total 328

Agglomération à la presse Morahe en un bloc unique.
Emploi de l'essence de térébenthine sans évaporation subséquente.

ESSAIS 4 bis, 4 ter, 4¹. — Même composition que pour le n° 4.

La durée de chauffage sera différente.

ESSAI N° 5. — 1 OCa pour Al⁴.

Equations théoriques :



56 108 72

Le carbure multiple C²Ca, C³Al⁴ serait identique à celui de l'essai n° 3.

Matières utilisées :

Chaux	56
Aluminium	108
Charbon	72
Total	<u>236</u>

Agglomération à la presse Morane avec un peu d'essence de térébenthine.

ESSAI N° 5 *bis*. — On utilise le mélange de l'essai précédent, mais on chauffe différemment.

ESSAI N° 6. — 1 OCa pour 2 Al⁴.

Equations théoriques :



56 216 108

Matières utilisées :

Chaux	56
Aluminium	216
Charbon	108

On prend seulement 200 grammes de ce mélange aggloméré à la presse Morane avec l'essence de térébenthine.

Les carbures attendus d'après ces équations théoriques seraient en résumé, dans l'ordre des richesses croissantes en aluminium :

Formules des carbures	Numéros des essais	Poids moléculaire	C 0/0	Ca 0/0	Al 0/0
$4C^2Ca, C^3Al^4$	1	400,20	32,98	40,05	26,95
$2C^2Ca, C^3Al^3$	2,4 ² ,4 ³ ,4,4 ³	272,04	30,87	29,46	39,65
C^2Ca, C^3Al^1	3,5,5 ²	207,96	28,85	19,27	51,87
$C^2Ca, 2C^3Al^4$	6	351,83	27,28	11,38	61,33

II. — Description et emploi du four électrique

DESCRIPTION DU FOUR

Le four électrique à arc, actuellement en usage à la Faculté de Pharmacie de Paris, ne diffère de celui utilisé par Moissan que par quelques modifications de détail extérieures du reste au four lui-même.

L'ensemble de l'appareil se compose du four proprement dit et des organes annexes.

FOUR PROPREMENT DIT. — Le four proprement dit comprend :

1° Deux électrodes de graphite entre les pointes desquelles jaillit l'arc électrique.

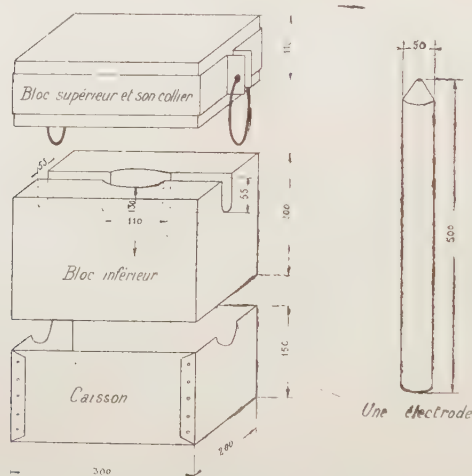
2° Un bloc inférieur en carbonate de calcium creusé d'une cavité pour l'emplacement du creuset destiné au chauffage des substances à l'étude, et de deux rainures pour le passage des électrodes.

3° Un bloc supérieur en même matière, servant de couvercle.

4° Un banc de manœuvre des électrodes.

Le bloc inférieur est encastré jusqu'à mi-hauteur dans un caisson parallélipédique en tôle, dont le rôle est d'en consolider les fragments quand, par suite d'un travail un peu prolongé, de graves fêlures se sont produites. Le bloc supérieur est entouré d'un ruban, de tôle également, jouant le même rôle que le caisson; de plus, ce ruban porte deux anneaux qui, l'opération terminée, permettent l'enlèvement du couvercle au moyen de crochets. Les croquis cotés ci-joints

FIGURE 4



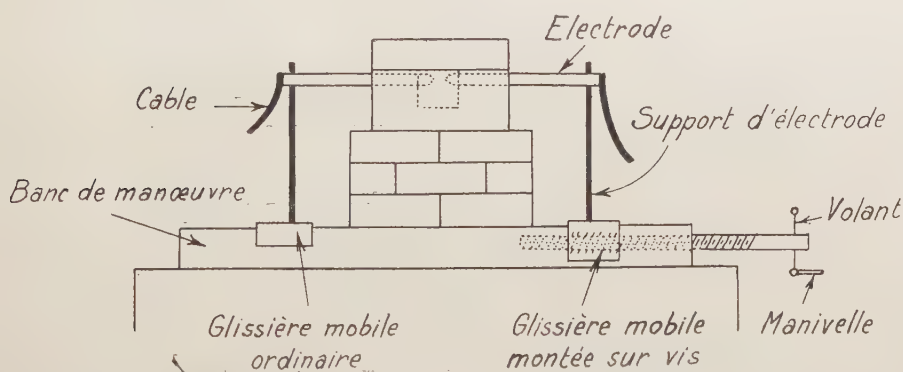
Four électrique proprement dit

donnent les dimensions extérieures et intérieures de ces différentes pièces.

Le tout repose, par l'intermédiaire de briques, sur un banc de manœuvre, disposé lui-même sur une table. Ce banc

de manœuvre était constitué à l'origine par un simple madrier sur lequel glissaient les deux supports correspondant à chacune des électrodes. La mise en marche du four et le réglage de l'arc se faisaient en poussant ou en reculant plus ou moins les dits supports sur leur glissière pour maintenir une longueur d'arc convenable. Ce mouvement alternatif d'avance et de recul, par suite du frottement des pièces en contact, n'était évidemment pas progressif et nécessitait une certaine dextérité de la part de l'opérateur. Pour obvier à cette difficulté, M. le Professeur H. Gautier avait eu l'idée de monter l'un des supports sur une simple vis actionnée par une manivelle facilement accessible. Le four actuel est monté sur ce principe. La vis, dont la manœuvre est alors très douce, possède un pas de 15 mm.

FIGURE 5



Montage du four

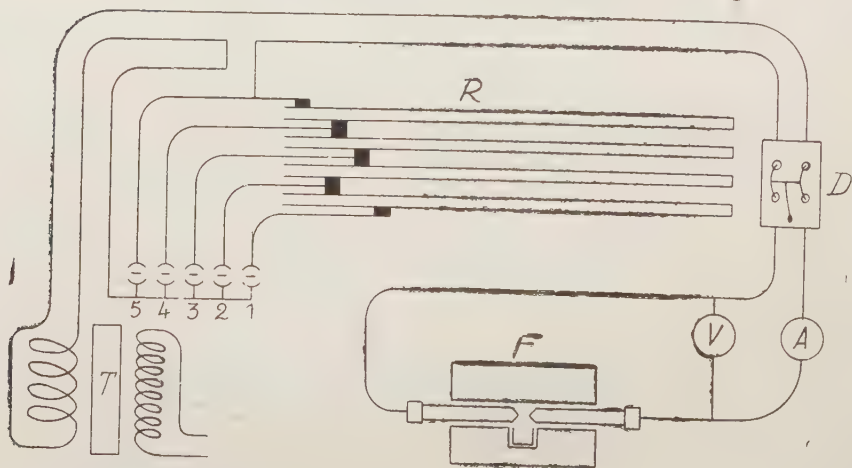
Dans un four à courant continu, et pour des opérations de longue durée, ce dispositif dissymétrique présenterait évi-

demment l'inconvénient de déplacer le milieu de l'arc vers l'une des électrodes, selon le sens de passage du courant. Avec le courant alternatif dont nous disposons aujourd'hui, ce défaut disparaît en partie, les deux électrodes subissant une même usure. Au reste, pour rétablir une symétrie parfaite, il suffirait de monter les deux supports d'électrodes sur une même tige filetée en deux parties, c'est-à-dire dans le sens dextrorsum pour l'un, sinistrorsum pour l'autre.

LES ANNEXES DU FOUR. — Lors de nos premiers essais, le montage du four et de ses annexes était le suivant. Nous en empruntons d'ailleurs la description à l'article de M. le Professeur Damiens « Le four à arc » dans « Fours électriques et Chimie » de M. le Professeur Lebeau ⁽⁴⁾.

FIGURE 6

Four Moissan et ses annexes



d'après A. Damiens, dans "Fours électriques et Chimie" sous la direction de P. Lebeau

« T représente un transformateur ayant une puissance de 100 kilowatts, F indique le four, A l'ampèremètre, V le voltmètre, D le disjoncteur, R le rhéostat. Celui-ci est constitué par le groupe de huit fils résistants, de 3,5 mm. à 4,5 mm. de section et 110 mm. de longueur. Ils sont groupés deux à deux comme l'indique la figure et maintenus à environ 30 cm. du plafond d'un couloir par des supports isolants disposés mètre par mètre.

Un jeu de 5 manettes permet de mettre ces résistances en circuit et de les éliminer progressivement; la puissance du courant peut ainsi être accrue par degrés. La manette n° 1 est fermée la première : toutes les résistances sont en jeu; on ferme successivement les manettes 2, 3, 4 et 5, ce qui élimine du circuit deux des fils pour chacune d'elles. La manette 5 étant fermée, le courant est intégralement envoyé vers le four ».

Ajoutons-y quelques renseignements.

Le transformateur T est protégé dans une cabine isolée, dont l'accès n'est autorisé qu'aux spécialistes de la société d'électricité fournisseur du courant.

Le disjoncteur D est à l'extérieur de cette cabine. Il est réglé pour se désenclancher dès que l'intensité du courant d'utilisation atteint 1.000 ampères.

L'alliage constituant le fil de résistance est des premiers utilisés dans ce but : c'est le ferrochrome. Par suite des alternatives d'échauffement et de refroidissement auxquelles on le soumet et à cause peut-être de l'atmosphère humide du couloir où il se trouve suspendu, cet alliage a fini par se désagréger et nous n'avons pu utiliser le montage indiqué pendant toute la durée de nos essais. Bientôt en effet, les résistances 1, 2, 3 et 4 ont été mises hors d'usage et le démar-

rage du four sous des courants immédiatement intenses a nécessité la recherche d'un autre dispositif. Nous avons alors branché directement le transformateur abaisseur de tension de la cabine isolée avec un transformateur élévateur mis à la disposition du laboratoire de Pharmacie Chimique de M. le Professeur Lebeau par la Fondation Edmond de Rothschild. Les dix combinaisons possibles de bobinage de ce transformateur nous ont permis le choix des intensités nécessaires à nos recherches, le réglage final pouvant de plus être réalisé très aisément grâce à la bobine d'induction de la Maison P. Desgouttes qui accompagnait le transformateur élévateur.

UTILISATION DU FOUR ÉLECTRIQUE

On choisit un bloc de calcaire aussi sec que possible et on le dispose dans le caisson. Le fond de sa cavité est ensuite recouvert d'une mince couche (2 à 3 mm.) de magnésie calcinée lourde, avant qu'on y introduise le creuset. Cette précaution préserve des adhérences à la suite de la chauffe. On sait que le magnésie est le seul oxyde irréductible par le charbon et que, si elle peut fondre, c'est à une température supérieure à celle de fusion de la chaux. D'autre part, avant de monter les électrodes entre les mâchoires de cuivre de leur support, on en taille les extrémités en forme de cônes, avec un demi-angle au sommet de 45° environ. Ce détail est d'importance : il en résulte une élévation de la densité de courant au voisinage de la pointe et un meilleur amorçage de l'arc.

Le creuset mis en place, on vérifie qu'il est bien centré, c'est-à-dire que l'espace annulaire le séparant du bloc infé-

rieur a partout même largeur : la chaleur rayonnée par le bloc supérieur le chauffera de la sorte uniformément.

On approche les électrodes à quelques millimètres l'une de l'autre, place le couvercle, enclanche le disjoncteur et manœuvre la manivelle de réglage de l'arc jusqu'à amorçage. L'arc établi, on amène progressivement les caractéristiques du courant aux valeurs désirées. On les y maintient dans la mesure du possible.

Nous n'insisterons pas sur le spectacle magnifique d'une chauffe au four électrique. Moissan l'a merveilleusement décrit.

Nous rappellerons seulement pour mémoire, et pour en avoir constaté à nos dépens le bien fondé, les prescriptions relatives aux mesures de sécurité à prendre pendant ce genre de travaux :

1° *Mesures contre les dangers des courants électriques :*
Isolement parfait des conducteurs.

Manœuvres de disjoncteur, manettes, l'opérateur placé sur plate-forme de bois sec.

2° *Mesures contre l'incendie :*

Propreté de l'ensemble du four.

Matériel d'incendie à portée de la main, en bon état de fonctionnement. Vérifier au préalable.

En cas d'incendie, *avant toute autre mesure*, suppression du courant.

3° *Mesures contre le rayonnement ultra-violet.*

Emploi de lunettes en verre très foncé.

Stationnement au voisinage du four pendant le temps minimum pour observation.

4° *Mesures contre les intoxications par l'oxyde de carbone.*

Aération très large de la salle de travail.

Aspiration, si possible, des gaz toxiques.

CONDITIONS DE CHAUFFE
DES MÉLANGES ÉTUDIÉS

Nous allons résumer dans ce paragraphe les conditions de durée et d'intensité de courant adoptées pour chacun des essais, ainsi que l'aspect du four après la chauffe.

L'examen macroscopique et l'analyse du contenu des creusets feront l'objet d'un paragraphe du chapitre suivant.

ESSAI N° 1. — 2 OCa pour 1 O³Al².

Durée de chauffe	Intensité du courant
2 minutes	1100 à 1200 ampères
4 —	1350
1 —	1200

Dès le premier temps de la chauffe (2 m. à 1100-1200 ampères), la partie de l'électrode en dehors du four est recouverte d'une pellicule blanche constituée par un mélange de chaux et de magnésie.

La surface interne du bloc supérieur est fondue (chaux fondue cristalline), ainsi que la paroi de la cavité sur une épaisseur de 5 mm.

Le four est disloqué.

On a chauffé trop longtemps parce que le poste de manœuvre des résistances, éloigné de l'emplacement du four, n'a pu être alertée à temps.

Le couvercle de graphite du creuset est détruite.

Montage initial (Résistance en ferro-chrome).

ESSAI N° 2. — 1 OCa pour 1 O³Al².

Durée : 2 m. 30 s.

Intensité : 1050 ampères.

Volatilisation d'une grande partie de la matière (le creuset ne portait pas de couvercle).

Ancien montage.

ESSAI N° 3. — 1 OCa pour 2 O³Al².

Durée	Intensité
15 secondes	600 ampères
45 secondes	1100 ampères

Ancien montage.

La matière n'a pas fondu. Elle s'est volatilisée notablement. Le creuset a été très attaqué.

ESSAI N° 4. — 2 OCa pour Al⁴.

Durée	Intensité
15 minutes	600 ampères

ESSAIS N°s 4 bis, 4 ter et 4⁴ (même composition initiale que pour l'essai précédent).

Durée	Intensité
4 minutes	300 ampères
16 minutes	500 ampères

ESSAI n° 5. — 1 OCa pour Al⁴.

Durée	Intensité
15 minutes	300-350 ampères
10 »	600 »

Après les 15 premières minutes, le four a été arrêté et le creuset mis en observation.

La masse dure obtenue à ce moment ne dégageait presque pas d'odeur. La chauffe ayant été jugée insuffisante, on a remis le creuset au four pendant 10 m. à 600 ampères.

ESSAI N° 5 *bis* (Même composition initiale que l'essai précédent).

Durée	Intensité
4 minutes	300 ampères
16 minutes	500 ampères

ESSAI N° 6. — 1 OCa pour 2 Al¹.

Durée	Intensité
4 minutes	300 ampères
16 minutes	500 ampères

3 — Description et analyse des produits obtenus

Dans ce chapitre, nous allons décrire :

L'aspect des creusets et de leur contenu après passage au four à arc.

Les différentes phases de l'analyse des produits les plus intéressants isolés de chacun de ces creusets.

Auparavant, nous décrirons le mode opératoire adopté pour ce genre d'analyse.

A. — MÉTHODE D'ANALYSE DES CARBURES

Trois éléments entraient dans la composition des masses réactionnelles : carbone, calcium, aluminium. Ces mêmes éléments se retrouvent dans les masses après chauffage, mais leur état final est bien différent de leur état initial. En particulier, le carbone mis en jeu sous forme d'élément, se retrouve partie à l'état de carbure, partie à l'état de graphite.

Si l'analyse complète d'un carbure ou d'un mélange de carbures simples ou multiples accompagnés de graphite ne présente pas de grandes difficultés lorsque la combustion de ces composés en présence d'oxygène peut être menée à bonne fin par la méthode classique, il n'en est plus de même dans le cas des combinaisons du carbone et de l'aluminium par exemple, ou peut-être encore dans le cas de carbures multiples d'aluminium et de calcium. L'attaque préalable par les acides devient indispensable et nous avons dû mettre au point une technique suffisamment simple et précise permettant l'analyse de nos substances sur de petites prises d'essai.

En principe, sur une première prise d'essai, nous déterminons la teneur en carbone carburé. Nous désignons sous ce terme le carbure entré en combinaison à l'état de carbure. Sur un second échantillon, nous solubilisons l'aluminium et le calcium par attaque en milieu acide ; cette attaque détruit le carbure et laisse un résidu constitué par du carbone graphitique accompagné d'impuretés diverses, de silice notamment, pouvant provenir des électrodes du four ou des matières premières elles-mêmes ; ce mélange résiduel est soumis à une combustion dans l'oxygène pour dosage du carbone.

DOSAGE DU CARBONE CARBURÉ.

On sait que le carbure d'aluminium ne peut être brûlé dans un courant d'oxygène. Nous avons essayé néanmoins sa combustion en présence du carbure de calcium avec l'espoir que la combustion du second pourrait entraîner celle du premier par une sorte de réaction couplée ou par effet catalytique. Cette tentative n'a pas donné de bons résultats.

D'autres expériences ont été faites en mélangeant la prise d'essai avec différents oxydants avant son introduction dans les tubes à combustion. Les chiffres trouvés se sont encore montrés trop faibles. Voici, à titre documentaire quelques résultats analytiques (le pourcentage de carbone déterminé par une autre méthode était de 23).

Avec le bioxyde de plomb (1 gr.); subst. : 0,1339; CO^2 : 0,1026; C % : 20,8.

Avec le bichromate de potassium (1 gr. 5); subst. : 0,1144; CO^2 : 0,0644; C % : 15,3.

Avec le bioxyde de manganèse (2 gr.); subst. : 0,1724; CO^2 : 0,1289; C % : 20,39.

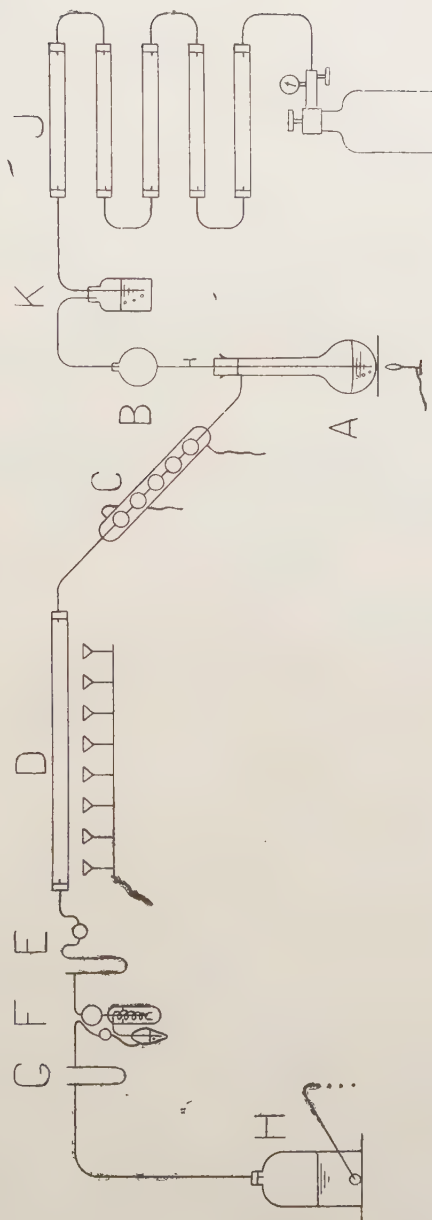
Finalement, nous avons réussi ce dosage en attaquant les carbures par l'acide sulfurique dilué, d'où résulte un dégagement gazeux de carbures d'hydrogène variés qu'il suffit de transformer en anhydride carbonique par combustion en présence d'oxygène. Du poids de CO^2 on déduit le poids de carbone carburé contenu dans la prise d'essai, à l'exclusion du carbone graphitique qui reste comme résidu dans le ballon d'attaque.

Description de l'appareil (figure 7).

A : ballon de pyrex de 250 cc. de capacité, à tubulure latérale ascendante. Le départ de cette tubulure doit se faire

Appareil pour le dosage du carbone carbure

FIGURE 7.



au ras du bouchon, pour faciliter le lavage du col de A par l'air à la fin de l'opération.

B : ampoule à brome de 150 cc. pour introduction de l'acide sulfurique dilué (et de l'air à la fin de l'attaque). Ce tube doit plonger au fond de A.

C : réfrigérant ascendant.

D : tube de porcelaine garni d'oxyde de cuivre en fil et disposé sur la grille à combustion.

E : tube à ponce sulfurique pour absorption de la vapeur d'eau.

F : tube absorbeur de Vigreux garni d'une solution de potasse à 50 % OHK pour dosage de CO^2 .

G : tube mixte à potasse et à ponce sulfurique pour dosage de CO^2 (simultanément avec F).

H : aspirateur à eau.

J : épurateur constitué de tubes en série contenant les premiers de la potasse en plaques (élimination de CO^2), les suivants de la ponce sulfurique (dessiccation).

K : petit laveur à acide sulfurique servant de compte-bulles.

Mode opératoire. — Le robinet de B étant fermé, on abaisse le tube d'écoulement de l'aspirateur pour faire un vide partiel dans l'appareil. On vérifie l'absence de toute rentrée d'air : l'eau de l'aspirateur ne doit plus sécouler après une ou deux minutes de mise en marche, ni après une observation de 5 à 10 minutes.

On fait ensuite passer par l'ampoule B un lent courant d'oxygène (ou même d'air simplement) préalablement privé de gaz carbonique et l'on allume la grille à gaz. Après 30 minutes de ce lavage par l'air, on arrête l'aspirateur, on porte les tubes E, F, G dans la salle des balances pour les y peser

après une heure, puis on les remet à leur place à la suite de D.

On introduit alors rapidement dans le ballon un petit tube de verre contenant la prise d'essai p exactement pesée (de 0,60 à 1 gr.). On ajuste B immédiatement et remplit B d'acide sulfurique dilué (acide sulfurique officinal : 10 cc., eau : 90 cc.). L'aspirateur remis en marche, l'acide est introduit goutte à goutte et le ballon A chauffé très modérément : tout dégagement gazeux trop rapide peut amener des pertes et compromettre la réussite de l'opération, les carbures d'hydrogène ne restant pas suffisamment longtemps en contact de l'oxyde de cuivre. Quand la vitesse de passage des bulles dans F diminue, on élève la flamme du bec de gaz sous A, très progressivement, jusqu'à ébullition, et après s'être assuré du parfait fonctionnement du réfrigérant C.

Il faut compter deux ou trois heures pour une décomposition complète du carbure, ce dont on est renseigné par la cessation de tout dégagement gazeux à travers F puisque le robinet de B est fermé.

On abaisse la flamme sous A très progressivement, et en faisant de nouveau passer un lent courant d'oxygène (ou d'air) comme au début. Il faut éviter, en effet, que sous l'influence du refroidissement aucune absorption ne puisse se produire à contre-courant de F vers E. Le gaz éteint, on continue ce balayage du contenu gazeux de A et de C pendant une heure. On pèse de nouveau E, F, G avec les précautions habituelles. Les différences de pesées donnent pour F et G réunis la quantité q_1 de CO^2 provenant de la prise d'essai p_1 . Le carbone carburé pour 100 gr. de substance analysée égal à :

$$C_c = \frac{100 q_1}{p_1} \times \frac{(C=12)}{(CO^2=44)} = 27,27... \frac{q_1}{p_1}$$

DOSAGE DU CARBONE GRAPHITIQUE.

Sur une seconde prise d'essai, on va doser G graphitique, Al et Ca.

A 0 gr. 50-0 gr. 80 (exactement pesés) de substance à analyser, on ajoute, dans un bécher, 150 cc. d'eau, puis goutte à goutte 10 cc. d'acide chlorhydrique. Lorsque le dégagement gazeux devient très faible à froid, on enlève progressivement la température jusqu'à ébullition qu'on maintient quelques secondes seulement. On porte alors le bécher sur un bain-marie bouillant pendant 2 à 3 heures, ajoute quelques gouttes d'acide pour vérifier la cessation de l'attaque. On laisse déposer.

La solution limpide est décantée sur filtre sans cendres et le dépôt lavé dans le bécher jusqu'à disparition de l'ion chlore; on jette alors le résidu d'attaque sur le filtre où on le lavé une dernière fois.

Le filtrat contient les cations Al^{+++} et Ca^{++} .

Sur le filtre, on a le graphite et les impuretés inattaquables par ClH dilué. Ce filtre, après dessiccation et mise à part de la majeure partie de son contenu, est brûlé à l'air libre dans une nacelle. La partie mise de côté est ajoutée au résidu de la combustion et la nacelle est portée dans un tube à combustion où le dosage de C s'opère en présence d'oxygène, par la méthode classique.

Du poids q_2 de CO_2 trouvé, on déduit la quantité de graphite contenu dans la prise d'essai p_2 . Pour cent grammes de substance analysée, on a : $C_g = 27,27 \frac{q_2}{p_2}$

On détermine d'autre part, à titre de vérification, la perte de poids de la nacelle après la combustion : cette perte

représente le carbone graphitique. Ramenée à cent grammes de prise d'essai, et aux erreurs d'expérience près, elle doit être égale à C_g .

Le contenu de la nacelle retirée du tube à combustion est examiné. Dans l'exposé des résultats analytiques, ce résidu sera désigné en abrégé par R. On y recherche en particulier la présence de l'alumine qui aurait pu, à la suite de sa calcination, ne pas être attaquée par l'acide chlorhydrique dilué. L'attaque du résidu par l'acide sulfurique au demi nous a toujours donné des résultats convenables pour cette recherche.

DOSAGE DE L'ALUMINIUM.

Le filtrat précédent, dilué à 250-300 cc., est versé dans une capsule de porcelaine, additionné de 10 cc. d'une solution concentrée de ClNH^1 et d'un peu de solution aqueuse de cochenille.

On neutralise d'abord la solution par l'ammoniaque puis, dans le liquide porté à 70° , on précipite l'alumine $(\text{OH})^3\text{Al}^2$ par addition goutte à goutte du même réactif.

On chauffe doucement jusqu'à ébullition que l'on maintient pendant 15 minutes en agitant avec une baguette de verre. A la fin de cette opération, il faut que la liqueur présente encore une légère odeur ammoniacale.

On laisse déposer l'alumine aussi complètement que possible, ce dont on se rend compte aisément grâce à la coloration rosée du précipité, lave par décantations suivies de filtrations à l'aide d'eau bouillante ammoniacale jusqu'à élimination de l'ion chlore. Le filtrat est conservé pour le dosage du cation Ca^{++} .

Après dessiccation du filtrat et de son contenu, on calcine dans un creuset de platine jusqu'à poids constant q_3 . On en déduit :

$$\text{Al } \% = \frac{100 \ q_3}{p_2} \times \frac{\text{Al}^2}{\text{Al}^2\text{O}^3} = 53,02 \frac{q_3}{p_2}$$

Telle était la technique adoptée pour les premières analyses. Toutefois, les lavages dans une capsule par décantations suivies de filtrations sont fort longs dans le cas présent d'un précipité colloïdal très hydrophile.

Un premier perfectionnement consiste à laver par centrifugation, mais ce procédé est encore très lent.

Plus rapide est la méthode de filtration et de lavage sur creusets filtrants D² de la « Staatliche Porzellan Manufaktur Berlin » montés à la manière des creusets de Gooch. La précipitation terminée, le reste de l'analyse peut s'effectuer dans le creuset lui-même : lavage, filtration, dessiccation, calcination.

En résumé, ce dosage d'aluminium en présence de calcium ne présente aucune difficulté si l'on a soin de respecter les conditions suivantes :

1° Maintenir avec de l'eau le niveau du liquide constant pendant la précipitation ;

2° Veiller à ce que, vers la fin de l'ébullition, il reste un très petite quantité d'ammoniaque (l'alumine est un peu soluble dans un excès d'ammoniaque, mais la présence de CINH^4 diminue cette solubilité).

3° Calciner au moufle d'abord modérément, puis à la plus haute température possible (1000°) pendant cinq minutes, jusqu'à poids constant.

DOSAGE DU CALCIUM.

Le filtrat du dosage d'aluminium précédent est additionné de 10 cc. de ClNH^4 en solution concentrée et d'un léger excès d'ammoniaque, puis à l'ébullition et goutte à goutte d'une quantité suffisante de solution concentrée d'oxalate d'ammonium.

La solution est abandonnée au repos pendant douze heures.

On lave à l'eau chaude par décantations suivies de filtrations, dessèche, calcine, etc...

La calcination transforme le précipité d'oxalate de calcium en oxyde anhydre OCa que l'on transforme, par addition d'acide sulfurique dilué et chauffage avec précaution, en SO^4Ca . Soit q_4 le poids de SO^4Ca recueilli :

$$\text{Ca}^{0,10} = 100 \frac{q_4}{p_2} \times \frac{\text{Ca}}{\text{SO}^4\text{Ca}} = 29,44 \frac{q^4}{p_2}$$

Cette méthode, toute classique, nous a donné, à partir de solutions de concentration connue en aluminium et calcium, des résultats satisfaisants et tout aussi précis qu'avec les méthodes de dosage de Ca par le phosphate.

B. — EXAMEN MACROSCOPIQUE ET ANALYSE DES SUBSTANCES OBTENUES

§ 1. — ESSAI N° 1. — 2 OCa pour 1 O^3Al^2 .

Aspect. — Le bilan pondéral de l'opération peut être dressé de la manière suivante :

	Avant la chauffe	Après la chauffe	Pertes
Creuset vide....	328 gr.	258 gr.	70 gr.
Mélange en réaction.	195	52	143
Total.....	523	310	213

La masse résiduelle se répartit ainsi, de haut en bas dans le creuset :

A) Portion agglomérée	8 gr	/ 52 gr.
B) Milieu amorphe	32	
C) Milieu cristallin	4	
D) Fond adhérent au creuset	8	

Un peu partout dans la masse on trouve des globules d'aluminium métallique.

Examen des substances A, B et C.

Substance A. — Pas d'analyse parce que le produit est mélangé des débris de couvercle et d'électrodes désagrégées.

Substance B. — Elle ne contient pas de carbure métallique (par l'eau : rien, — par ClH : rien ; réactif cuivreux : rien).

Dosage de carbone total par calcination au moufle.

1) Subst. : 0 gr. 5736 ; perte au moufle : 0 gr. 3038.
Ct % (en supposant que la perte le représente) : 52,06.

2) Subst. : 0,6382 ; perte au moufle : 0,3368 Ct % : 52,77 (il y avait, dans le mélange réactionnel initial 37,13 % de carbone).

Dosage de l'insoluble. — Le résidu de la calcination de 2), attaqué par NO^3H laisse un nouveau résidu (0 gr. 0047) que l'on reprend par CO^3Na^2 + CO^3K^2 fondus, puis par l'eau. Nouveau résidu (0 gr. 0040) qui, après attaque par FH ne pèse plus que 0 gr. 0038, soit 0,59 %. La nature de ce résidu n'a pu être décelée.

Dosage de Al. — Filtration sur papier. $O^2Al^2 = 0,1786$,
soit $O^2Al^2 = 27,98$

Dosage de Ca. — A l'état de $(PO^3)^2Ca^2 = 0$ gr. 2283,
soit $OCa = 19,39$

Résumé :	{	Ct	52,77
		O^2Al^2	27,98
		OCa	19,39
		R.	0,59

Substance C. — 1° Subst. : 0,9576, attaque par eau et
 $NO^2H \rightarrow$ solution + résidu.

Solution $\rightarrow O^2Al^2 = 0,170$. $SO^4Ca = 1,704$.

Résidu $\rightarrow CO^2 = 0,7418$, vérification par perte de
poids = 0,2040, résidu = 0,0141.

Soit $O^2Al^2 = 13,26 \%$.

OCa = 54,64 %.

Cg = 23,78 %.

Résidu = 1,44 %.

2° Dosage de C total par combustion.

Subst : 0,1237, CO^2 : 0,1377, Ct % : 30,36.

Résumé :	{	Ct 30,36 (dont Cg 23,78 %).
		O^2Al^2 13,26 (soit Al : 7,07 %).
		OCa 54,64 (soit Ca : 39,09 %).
		R. 1,44.

§ 2. — ESSAI N° 2. — 1 OCa pour 1 O^2Al^2 .

Aspect. — La matière recueillie dans le creuset sent
l'acétylène : elle contient de petits cristaux dont voici l'ana-
lyse.

1° Dosage de Cg, R, Al et Ca.

Substance : 0,8935. Attaque par eau - NO^2H d'où so-
lution et résidu (0 gr. 2279).

Solution : O^3Al^2 : 0 gr. 3277, SO^4Ca : 0,8223, soit O^3Al^2 % 36,68 et OCa % : 37,90.

Résidu. — Combustion pour graphite CO^2 : 0,8240, soit Cg % : 25,15, vérification par perte de poids : 0,2242, soit C : 25,03.

Résidu non brûlé : 0,0037, soit R = 0,414 %.

2° Dosage de C total :

Substance : 0,1015, CO^2 : 0,1067, soit Ct % : 28,66.

Résumé :	{	Ct 28,66 Cg : 25,15.
		OCa 37,90 soit Ca % : 26,61.
		O^3Al^2 36,65, soit Al % : 19,41.
		R. 0,41.

§ 3. — ESSAI N° 3. — 1 OCa pour 2 O^3Al^2 .

Le contenu du creuset sent faiblement l'acétylène.

Les cristaux ont été recueillis en si petite quantité qu'il a été impossible d'en faire l'analyse.

§ 4. — ESSAI N° 4. — 2 OCa pour Al^4 .

Aspect. — Le contenu du creuset est dur et spongieux. On aperçoit à la surface, des granules cristallins et magnétiques. Cassés, ces granules laissent voir des cristaux jaunes. Il n'y a pas eu volatilisation de substance et le creuset a dû être brisé pour en séparer le contenu duquel on a retiré :

- Des cristaux jaunes provenant des globules;
- Une matière poreuse et dure contenant des cristaux qu'il est impossible d'extraire.
- Un mélange tout venant non cristallin.

Examen des cristaux jaunes.

1) Subst. 0,7425. Attaque par ClH dilué $\Rightarrow$ solution + résidu.

Résidu (0,1055) donne par combustion :

CO ²	{	0,3297, soit Cg %		12,11
résidu final	{	0,0899, soit R %		2,09
Solution : O ³ Al ² (sur	{			
creuset filtrant) :	{	0,6596, soit Al %		47,00
SO ⁴ Ca	{	0,4051, soit Ca %		16,06

2° Les cristaux très riches en carbure d'aluminium ont été dépensés en analyses infructueuses. Avant d'avoir trouvé la méthode de dosage de C carburé indiqué plus haut, le chiffre le plus élevé pour C carburé a été 8,09 % (p : 0,0910. — CO² : 0,0270).

Résumé :	{	Cg		12,11	{	C total : 20,20.
		Cc		8,09		
		Al		47,00		
		Ca		16,06		
		R.		2,09		

§ 5. — ESSAI N° 4 *bis* : 2 OCa pour Al⁴.

On isole :

1° Une matière à surface noire, brillante, contenant quelques cristaux jaunes qu'il est impossible de séparer.

2° Un mélange avec beaucoup de cristaux blancs.

3° Un mélange un peu blanc.

4° Des cristaux jaunes et blancs.

5° De petites boules métalliques.

Une première analyse des cristaux jaunes a donné les résultats suivants :

1) Subst. : 0,5096. Attaque par ClH dilué ➡ résidu + solution.

Résidu, 0,0725	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^2 \quad 0,2229 \\ \text{C brûlé (vérification)} \quad 0,0603 \\ \text{résidu} \quad 0,0122 \end{array} \right\}$	} soit	Cg %	11,92
			Cg	11,83
Solution	$\left\{ \begin{array}{l} \text{O}^3\text{Al}^2 \quad 0,3118 \\ \text{SO}^4\text{Ca} \quad 0,3924 \end{array} \right\}$	}	R	2,39
			Al %	32,37
			Ca %	22,66

2) Carbone carburé. Essais.

Subst. : 0,7574 CO^2 : 0,2141 Cc % : 7,71

Subst. : 0,6900 CO^2 : 0,1941 Cc % : 7,67

Une seconde analyse sur 0,6080 gr. a donné les résultats ci-dessous :

Résidu : 0,1056	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^2 \quad 0,3211 \\ \text{C brûlé} \quad 0,0908 \\ \text{Résidu} \quad 0,0148 \end{array} \right\}$	} soit	Cg %	14,40
			Cg %	14,93
			R %	2,44
Solution	$\left\{ \begin{array}{l} \text{O}^3\text{Al}^2 \quad \dots \quad 0,3720 \\ \text{SO}^4\text{Ca} \quad \dots \quad 0,4733 \end{array} \right\}$	}	Al %	32,37
			Ca %	22,91

En résumé :

	1 ^{re} analyse	2 ^e analyse
Cc	7,71	7,67
Cg	11,83	14,93
R	2,39	2,44
Al	32,37	32,37
Ca	22,66	22,91

§ 6. — ESSAI 4 *ter*. — 2 OCa pour Al⁴.

Le bilan de l'opération s'établit ainsi :

	Avant la chauffe	Après la chauffe	Pertes
Creuset	333	333	0
Matière	183	147	36

§ 7. — ESSAI 4^e. — 2 OCa pour Al⁴.

Le bilan montre comme ci-dessous que le creuset a bien résisté à la température du four.

	<i>Avant la chauffe</i>	<i>Après la chauffe</i>	<i>Pertes</i>
Creuset	298	298	0
Matière	177	130	47

La perte de substance par volatilisation ou réaction chimique est du même ordre de grandeur.

Le produit de réaction est une matière dure et spongieuse ne contenant pas de cristaux et ne se laissant pas attaquer par l'eau.

§ 8. — ESSAI N° 5. — 1 OCa pour Al⁴.

Aspect. — Après la seconde chauffe, on sépare :

1) Des cristaux dans une masse dure et spongieuse ; ils sont brillants en surface, et jaunes.

2) Un mélange noir, spongieux et dur.

Examen des cristaux jaunes. — Deux analyses des cristaux jaunes ont donné les résultats suivants :

1^{re} analyse. — Subst. : 0,4986. Attaque par NO³H.

Résidu (0,0286)	CO ²	0,0663	soit Cg %	3,63
	C brûlé	0,0170	soit Cg %	3,41
	résidu	0,0116	soit R %	2,33
Solution : O ³ Al ² (sur papier)		0,6541	Al %	69,4
SO ⁴ Ca :		0,1278	Ca %	7,54

Pas de dosage de C carburé (pas assez de matière).

2^e analyse. — Subst. : 0,3584. Attaque par ClH.

Résidu (0,0202)	CO ²	0,0497	soit Cg %	3,78
	C brûlé	0,0133	soit Cg %	3,71
	résidu	0,0069	soit R %	1,93

Solution O^3Al^2 (sur creuset filtrant) :	0,4780	Al %	70,55
SO^4Ca :	0,0812	Ca %	6,75
Subst. : 0,6330. CO^2 (carbone carburé) :	0,2423	Cc %	10,44

En résumé :

	1 ^{re} analyse	2 ^e analyse
C carburé	»	10,44
C gr.	3,63	3,78
Résidu	2,33	1,93
Al	69,4	70,55
Ca	7,54	6,75

§ 9. — ESSAI N° 5 bis. — 1 OCa pour Al^4 .

Aspect. — Dans le creuset, on a trouvé :

1° Un mélange noir et dur contenant de petits cristaux brillants.

2° Des cristaux jaunes souillés d'un peu de matière noire et de petits cristaux brillants. Leur surface est métallique (aluminium en excès).

Examen des cristaux jaunes. — Trois analyses des cristaux jaunes ont été faites, dont voici les résultats :

Première analyse :

A. — Subst. 0,8154. Attaque par ClH .

Résidu 0,0323 Combustion CO^2 :	0,0291	soit Cg %	0,97
C brûlé (vérif.) :	0,0089	soit Cg %	1,09
résidu :	0,0234		2,89
Solution O^3Al^2 (creuset filtr.) :	1,1810	Al %	76,60
SO^4Ca :	0,2044	Ca %	7,38

B. Carbone carburé (méthode indiquée).

Subst. 0,6124 CO^2 :	0,2155	Cc %	9,60
Subst. 0,6648 SO^2 :	0,2341	Cc %	9,60

Seconde analyse :

Subst. 0,5035. Attaque par ClH.

Résidu 0,0163	Combustion CO ² :	0,0184	Cc %	1,00
	C brûlé (vérif.) :	0,0071	Cc %	1,41
	résidu :	0,0092	R %	1,84
Solution O ³ Al ² (creuset filtr.)		0,7250	Al %	76,18
SO ⁴ Ca :		0,1351	Ca %	7,90

Troisième analyse :

Subst. 0,5362. Attaque par ClH.

Résidu 0,0144	CO ²	0,0232	Cg %	1,18
	C brûlé	0,0068	Cg %	1,27
	résidu :	0,0076	R %	1,42
Solution O ³ Al ² (creuset filtr.)		0,7741	Al %	76,37
SO ⁴ Ca :		0,1155	Ca %	6,34

En résumé :

	I	II	III
C carburé	9,60	»	»
C graphitique	1,09	1,41	1,27
Résidu	2,89	1,84	1,42
Al	76,60	76,18	76,37
Ca	7,38	7,90	6,34

§ 10. — ESSAI N° 6. — 1 OCa pour 2 Al⁴.

Aspect. — La matière ne contient pas de cristaux nettement isolés. On en sépare néanmoins les parties les plus cristallines que l'on pulvérise en vue de l'analyse.

La préparation se résume quantitativement ainsi :

	<i>Avant la chauffe</i>	<i>Après la chauffe</i>	<i>Pertes</i>
Creuset	338	338	0
Substance	209	159	50

Les pertes sont encore du même ordre que pour les essais 4^{ter} et 4⁴.

Examen des masses cristallines. — Les résultats analytiques sont les suivants :

Première analyse :

A. Subst. 1,0242. Attaque par ClH.

Résidu 0,0977 (soit 9,55 %)	CO ²	0,1611	soit Cg %	4,29
	C brûlé	0,0420	soit Cg %	4,10
	résidu	0,0557	soit R %	5,44
Solution : O ³ Al ²		1,1547	Al %	57,63
SO ⁴ Ca		0,4059	Ca %	11,66

B. Dosage de C carburé :

Subst. 0,8777.	CO ²	0,4156	soit Cc %	12,91
Subst. 0,9248.	CO ²	0,4392	soit Cc %	12,94

Seconde analyse :

Subst. 0,6803. Attaque par ClH.

Résidu 0,0689 (10,13 %)	C brûlé	0,0411	soit Cg %	6,05
	résidu :	0,0278	R %	4,09
Solution O ³ Al ²		0,7684	soit Al %	59,73
SO ⁴ Ca		0,1919	Ca %	8,32

Le chiffre de calcium (8,32) est trop différent de celui du premier dosage (11,66). D'où une troisième analyse pour cet élément.

Troisième analyse :

Subst. 0,6002, SO ⁴ Ca :	1,1696	soit Ca %	8,32
-------------------------------------	--------	-----------	------

Quatrième analyse (pour graphite) :

Subst. 2,7273. Attaque par ClH.

Résidu 0,2612 (soit 9,58 %) CO ²	0,6325	Cg %	6,32
C brûlé 0,1706		Cg %	6,26
résidu 0,0906		R %	3,32

En résumé :

C carburé	12,91	12,94
C graphitique	4,10	6,04
Résidu	5,44	3,32
Al	59,63	59,73
Ca	8,32	8,32

IV — Action de l'eau sur les produits obtenus au four électrique

Les produits obtenus au four électrique à partir de la chaux et de l'alumine ne laissent dégager qu'un très petit volume de gaz sous l'action de l'eau. Ce gaz est constitué en majeure partie d'acétylène.

Au contraire, les produits obtenus à partir de mélanges de chaux et d'aluminium métallique nous ont fourni, toute chose égale d'ailleurs, un volume gazeux notable. Nous rapporterons ici les résultats analytiques relatifs à ces derniers produits.

MÉTHODE D'ATTAQUE DES CARBURES

On remplit une éprouvette de mercure et on la dispose sur la cuve à mercure. On introduit dans cette éprouvette un poids connu de carbure à étudier préalablement pulvérisé, puis, au moyen d'une pipette courbe, on ajoute une petite

quantité d'eau. On note le volume de gaz libéré, d'heure en heure au début de l'attaque, puis de moins en moins souvent par la suite.

Représentation des résultats.

Dans le graphique suivant, qui résumera les diverses expériences réalisées, les résultats ont été ramenés, pour permettre la comparaison, à une quantité de carbure égale à 1 gr. D'autre part, toutes les lectures ont été corrigées et réduites pour la température de 0° C et la pression normale de 760 m/m de mercure.

L'examen de ce graphique appelle quelques remarques :

1° Les courbes se superposent dans l'ordre des richesses croissantes en aluminium ;

2° Les produits obtenus à partir des mélanges OCa. 2 Al¹ et OCa. Al¹ fournissent un volume de gaz du même ordre de grandeur, et dépassant du double le volume obtenu à partir du mélange le plus pauvre en aluminium 2 OCa. Al¹.

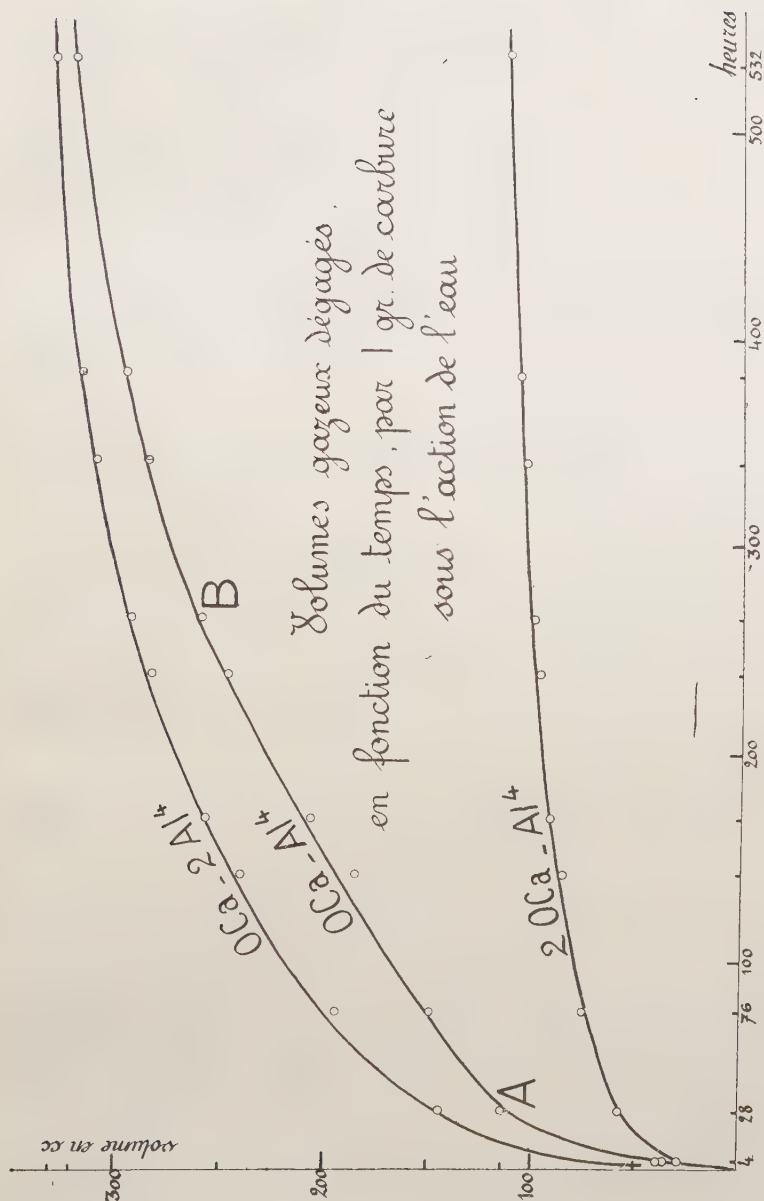
3° La tangente à ces courbes à l'origine fait, avec l'axe des temps, un angle relativement très grand par rapport à celui que l'on pourrait mesurer en fin d'expérience.

4° Mais chacune des trois courbes ne semblent pas tendre vers une asymptote à la fin de ces expériences : la pente de la courbe représentative est évidemment très petite, mais elle n'est pas nulle, même après 532 heures.

5° La courbe relative au mélange OCa. Al¹ paraît présenter, aux erreurs d'expériences près, deux points d'inflexion correspondant à 28 heures et à 265 heures.

Interprétation des résultats graphiques précédents.

La grande inclinaison des courbes à l'origine des temps



traduit l'attaque rapide du carbure de calcium sous l'influence de l'eau avec dégagement d'acétylène.

La faible inclinaison de ces mêmes courbes en fin d'expérience montre que si le dégagement gazeux devient très petit, il n'est cependant pas nul et nous l'attribuons à la libération d'hydrogène sous l'influence de l'aluminium sur le mercure en présence de l'eau. Nous avons vu d'ailleurs, au cours des analyses des produits obtenus, qu'il existait dans les masses examinées de l'aluminium métallique en assez grande quantité.

Les deux points de transition observés pour le mélange OCa-Al^1 peuvent être interprétés de la manière suivante :

En A, après 28 heures de contact, le dégagement d'acétylène est vraisemblablement terminé. La portion de la courbe entre A et B représente alors le volume gazeux résultant simultanément de l'attaque du carbure d'aluminium avec dégagement de méthane, et de l'aluminium par l'eau avec dégagement d'hydrogène en présence de mercure. La portion de la courbe, aux erreurs d'expériences près, reste rectiligne.

En B, le dégagement de méthane est terminé et la courbe représente le dégagement de l'hydrogène seul.

Si les phénomènes étaient aussi simples que nous venons de les exposer, la différence des pentes entre A et B et au-delà de B représenterait la vitesse de dégagement du méthane, et la différence des pentes entre l'origine et A, puis entre A et B, la vitesse de dégagement de l'acétylène.

Les deux courbes relatives aux mélanges OCa-2 Al^1 et 2 OCa-Al^1 obtenus comme les précédents à partir des produits cristallisés et triés aussi soigneusement que possible, ne

présentent malheureusement pas les mêmes points caractéristiques.

Nous allons donc étudier maintenant par la méthode analytique la composition des gaz obtenus.

ANALYSE DES MÉLANGES GAZEUX

Dans une première série de recherches, nous avons déterminé la teneur des gaz en acétylène, éthylène, méthane et hydrogène, par absorptions successives au moyen de réactifs correspondants.

Les premiers résultats ont mis en évidence la présence un peu inattendue de l'éthylène. C'est pourquoi, à titre de confirmation, nous avons procédé à une seconde série d'analyses par une méthode plus précise, la méthode préconisée par MM. Lebeau et Damiens ⁽⁴⁹⁾, dont voici le principe :

Un volume connu de gaz à étudier est soumis au refroidissement intense à la température de l'air liquide. Une partie de ces gaz se condense. On aspire à la trompe et l'on recueille la partie non condensée. Cette première séparation terminée, on laisse le condensat se réchauffer et l'on recueille comme précédemment cette seconde portion.

On a donc séparé, d'une part l'hydrogène et le méthane (non condensables) du mélange acétylène, éthylène et homologues (condensables).

Sur la portion hydrogène-méthane, on procède à une combustion. Sur la portion acétylène-éthylène, on fait agir successivement les réactifs convenables pour doser chacun des constituants.

La composition et le pouvoir absorbant des réactifs utilisés sont indiqués dans le mémoire cité.

Nous allons examiner successivement la composition des gaz obtenus à partir de produits de plus en plus riches en aluminium (avant la chauffe au four électrique), et, pour chacun de ces produits nous spécifierons s'il s'agit de cristaux ou de matière amorphe; dans ce dernier cas, nous indiquerons la position de cette matière dans le creuset.

1° MÉLANGES CORRESPONDANT A L'ESSAI N° 4 BIS

(2 OCa pour Al⁴)

a) *Cristaux*. — Un poids de substance de 0 gr. 9572 a donné 24,67 cm³ de gaz condensables et 79,79 cm³ de gaz non condensables.

6 cm³ 89 de gaz condensables ont laissé, après action de l'iodo-mercurate alcalin, un volume de 0 cm³ 27, et après action du réactif sulfovanadique, 0 cm³ 09; soit : acétylène : 6 cm³ 57, éthylène : 0 cc. 18.

1 cm³ 67 de gaz condensables soumis à la combustion eudiométrique ont donné 1 cm³ 39 de CO² et une contraction de 3,22 cm³. Soit : Hydrogène : 0, 28 cm³; méthane : 1,40 cm³.

Ces gaz ne renfermaient ni oxyde de carbone, ni anhydride carbonique.

Tous calculs faits, l'analyse se résume ainsi :

Acétylène	22,68 %
Ethylène	0,61 %
Hydrogène	12,73 %
Méthane	63,65 %

b) *Matière amorphe à la partie supérieure du creuset*. —

Substance : 1 gr. 2818; partie condensée : 8 cm³ 21; partie non condensée : 40 cm³ 61.

Partie condensée : 8 cm³ 75; volume après iodomercurate : 4 cm³; volume après réactif vanadique : 0 cm³ 46. Soit : acétylène, 4 cm³ 45; éthylène, 3 cm³ 84.

Partie non condensée : 1 cm³ 09. CO² : 0 cm³ 69; contraction : 1 cm³ 96. Soit : Hydrogène : 0 cm³ 40; méthane : 0 cm³ 68.

Comme dans le cas précédent, les gaz ne renfermaient ni oxyde de carbone, ni anhydride carbonique et les résultats indiqués sont ramenés aux conditions normales de température et de pression.

En résumé, le mélange gazeux présente la composition :

Acétylène	8,55 %
Ethylène	7,30
Hydrogène	30,81
Méthane	52,38

2° MÉLANGES CORRESPONDANT A L'ESSAI N° 5 BIS

(OCa pour Al⁴)

a) *Cristaux*. — Substance : 0 gr. 2991; portion condensée : 0 cm³ 41; portion non condensée : 92 cm³ 18.

Analyse de la portion condensée : Volume initial : 0 cm³ 42; après iodomercurate : 0 cm³ 32; après réactif vanadique : 0 cm³ 20. Soit : acétylène, 0 cm³ 10; éthylène, 0 cm³ 12.

Analyse de la portion non condensée : Volume soumis à la combustion : 0 cm³ 68; CO² : 0 cm³ 36; contraction : 1 cm³ 04. Soit : Hydrogène : 0 cm³ 21; méthane : 0 cm³ 32.

Le gaz analysé contient :

Acétylène	0,11 %
Ethylène	0,13
Hydrogène	39,44
Méthane	60,10

b) *Matière en gros fragments prélevés à la partie supérieure du creuset.* — Substance : 0 gr. 9942; partie condensée : 43 cm³ 83; partie non condensée : 123 cm³ 6.

Partie condensée : 2 cm³ 35; après iodomercurate : 0 cm³ 26; après réactif vanadique : 0 cm³ 10. Soit : Acétylène : 2 cm³ 09; éthylène : 0 cm³ 16.

Partie non condensée : 1 cm³ 23; CO² après combustion : 0 cm³ 92; contraction : 2 cc. 28. Soit : Hydrogène : 0 cm³ 31; méthane : 0 cm³ 90.

Ce mélange gazeux renferme :

Acétylène	23,28 %
Ethylène	1,78
Hydrogène	18,91
Méthane	54,91

c) *Matière amorphe prélevée également à la partie supérieure du creuset.* — Substance : 0 gr. 7203; gaz condensables : 2 cm³ 72; gaz non condensables : 85 cm³ 61.

Partie condensable : 2 cm³ 01; après iodomercurate : 0 cm³ 46; après réactif vanadique : 0 cm³ 10. Soit : acétylène, 1 cm³ 55; éthylène : 0,36.

Partie non condensable : 0 cm³ 99; CO² après combustion : 0 cm³ 90; contraction : 1 cm³ 99. D'où : Hydrogène : 0 cm³ 09; méthane : 0 cm³ 92.

Le mélange gazeux analysé diffère donc du précédent par une teneur beaucoup moindre en acétylène et une teneur

plus grande en méthane, comme le montrent les chiffres suivants :

Acétylène	2,37 %
Ethylène	0,55
Hydrogène	8,64
Méthane	88,28

d) *Analyse d'un prélèvement effectué au fond du creuset.*

Substance : 2 gr. 1219; gaz condensables : 1 cm³ 04; gaz non condensables : 138 cm³ 2.

Partie condensable : 1 cm³ 07; après iodomercurate : 0 cm³ 76; après réactif vanadique : 0 cm³ 17; d'où : acétylène : 0 cm³ 31; éthylène : 0 cm³ 59.

Partie non condensable : 1 cm³ 48; volume de CO² après combustion : 1 cm³ 36; contraction : 2 cm³ 95; d'où : hydrogène : 0 cm³ 12; méthane : 1 cm³ 38.

Le mélange analysé est encore plus pauvre en acétylène que le précédent, et plus riche en méthane.

Voici d'ailleurs les résultats :

Acétylène	0,22 %
Ethylène	0,41
Hydrogène	7,94
Méthane	91,31

3° MÉLANGES CORRESPONDANT A L'ESSAI N° 6

(1 OCa pour 2 Al⁺)

a) *Cristaux.* — Substance : 0 gr. 4362; gaz condensables : 1 cm³ 43; gaz non condensables : 114 cm³ 7.

Partie condensable : 1 cm³ 52; après iodomercurate : 0 cm³ 72; après réactif vanadique : 0 cm³ 27. Soit : acétylène : 0 cm³ 77; éthylène : 0 cm³ 45.

Partie non condensable : 1 cm³ 14; CO² après combustion : 0 cm³ 75; contraction : 2,16. D'où : hydrogène : 0 cm³ 39; méthane : 0 cm³ 78.

Le gaz analysé contient :

Acétylène	0,64 %
Ethylène	0,36
Hydrogène	32,92
Méthane	65,94

b) *Fragments prélevés à la partie supérieure du creuset.*

— Substance : 0 gr. 5867. Partie condensable : 4 cm³ 38. Partie non condensable : 168 cm³ 97.

Gaz condensable : 4 cm³ 70. Volume après iodomercure : 0 cm³ 50; après réactif vanadique : 0 cm³ 30. Soit : acétylène : 4 cm³ 20; éthylène : 0 cm³ 20.

Gaz non condensable : 1 cm³ 33; CO² après combustion : 1 cm³ 14; contraction : 2 cm³ 56. D'où : hydrogène : 0 cm³ 19; méthane : 1 cm³ 13.

L'analyse se résume ainsi :

Acétylène	2,26 %
Ethylène	0,11
Hydrogène	14,03
Méthane	83,44

c) *Matière amorphe prélevée également dans la partie supérieure du creuset.*

Substance : 0 gr. 6791; gaz condensables : 0 cm³ 77; gaz non condensables : 96 cm³ 72.

Partie condensable : 0 cm³ 82; après iodomercure : 0 cm³ 37; après réactif vanadique : 0 cm³ 15. Soit acétylène : 0 cm³ 45; éthylène : 0 cm³ 22.

Partie non condensable : 1 cm³ 13; CO² : 0 cm³ 81; con-

traction : 2 cm³ 13. D'où : hydrogène : 0 cm³ 32 ; méthane : 0 cm³ 82.

Le mélange gazeux contient :

Acétylène	0,43 %
Ethylène	0,21
Hydrogène	27,84
Méthane	71,36

d) *Prélèvement effectué au fond du creuset (matière amorphe) :*

Substance : 2 gr. 3520 ; partie condensable : 5 cm³ 37 ;
partie non condensable : 290 cm³ 79.

Gaz condensables : 5 cm³ 70 ; après iodomercurate :
1 cm³ 04 ; après réactif vanadique : 0 cm³ 36. Soit : acétylène,
4 cm³ 66 ; éthylène : 0 cm³ 68.

Partie non condensable : 1 cm³ 24 ; contraction : 2 cm³ 41 ;
CO² : 1 cm³ 13. D'où : hydrogène : 0 cm³ 11 ; méthane :
1 cm³ 12.

Le gaz analysé renferme par conséquent :

Acétylène	1,48 %
Ethylène	0,22 %
Hydrogène	8,78 %
Méthane	89,40 %

5. — Interprétation des résultats

Si l'on fait la somme Cg + Cc + Al + Ca + R des pourcentages de chacun des constituants dans un produit carburé donné, on constate qu'elle n'est pas égale à 100. Dans certains cas (essai n° 4 *bis* — Analyse 1 des cristaux jaunes), cette somme n'atteint même pas 80.

Il est donc vraisemblable qu'une partie des éléments métalliques existe dans le produit solide sous forme d'oxydes (O^3Al^2 ou O^3Ca). Pour le vérifier, nous avons essayé de calculer un bilan de la manière suivante :

Envisageons l'essai n° 4 *bis*. 1 gramme de produit solide contient :

Carbone graphitique	0,1183
Carbone carburé	0,0771
Aluminium total	0,3237
Calcium total	0,2266
Résidu	0,0239

Soumis à l'action de l'eau, pendant une quinzaine de jours, un gramme de ce même produit fournit un mélange gazeux égal à 110 cm³ (ramené à 0°, sous 760 m/m de mercure).

Ce mélange gazeux renferme pour 100, parties en volumes :

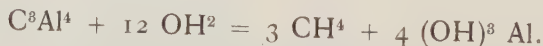
C^2H^2 22,68	} soit }	24,95
C^2H^4 0,61		0,66
H^2 12,73		14,00
CH^4 63,65		70,01

Sachant que :

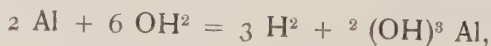
1° 1 gr. de calcium (à l'état de C^2Ca) peut donner naissance à 560 cc. C^2H^2 , selon l'équation :



2° 1 gr. d'aluminium (à l'état de C^3Al^4) peut donner 622 cc. CH^4 , selon l'équation :



3° 1 gr. d'aluminium métallique peut fournir 1244 cc. H^2 , selon le schéma :



on peut calculer que :

1° 24 cc. 95 C²H² proviennent de 0 gr. 0445 Ca à l'état de C²Ca et que par suite la différence calcium total-calcium carburé, soit 0,2266 — 0,0445 = 0 gr. 1821 représente le calcium oxydé,

$$\text{soit : } \text{OCa} = 0,1821 \times \frac{\text{OCa}}{\text{Ca}} = 0,1821 \times \frac{56}{40} = 0,2594$$

2° 14 cc. d'hydrogène proviennent de 0 gr. 0112 d'aluminium métallique libre.

3° 70 cc. 01 de méthane proviennent de 0 gr. 1125 d'aluminium à l'état de C³Al⁴.

4° La différence entre l'aluminium total et la somme Al + Al de C³Al⁴, soit 0,3237 — (0,0112 + 0,1125) = 0,3237 — 0,1237 = 0 gr. 2000, représente l'aluminium oxydé O³Al²,

$$\text{soit } \text{O}^3\text{Al}^2 = 0,2 \times \frac{\text{Al}^2}{\text{Al}^2} = 0,2 \times 1,88 = 0,3760.$$

Faisant abstraction de la petite quantité d'éthylène, l'analyse du produit solide peut se résumer ainsi :

Carbone graphitique	0,1183	
Carbone carburé	0,0771	
Aluminium total: 0,3237	{ Al libre	0,0112
	{ Al de C^3Al^4	0,425
	{ Al de O^3Al^2 , 0,2, soit O^3Al^2	0,3760
Calcium total : 0,2266	{ Ca de C^2Ca	0,0445
	{ Ca de $O Ca$ 0,1821, soit $O Ca$	0,2594
Résidu	0,0239	
		1,0249

La somme des constituants ainsi répartis n'est pas exactement égale à l'unité et dans les autres essais, comme ci-dessus, nous l'avons toujours trouvée supérieure à 1.

Cet écart peut s'expliquer par une attaque incomplète du solide sous l'action de l'eau en présence du mercure. Le tracé des courbes (volume gazeux en fonction du temps), comme nous l'avons déjà signalé, montre que l'attaque n'est pas encore terminée même après 532 heures et que c'est vraisemblablement l'hydrogène qui continue à se dégager. S'il restait de l'aluminium libre, il conviendrait, dans la répartition précédente, de diminuer d'autant la quantité d'Al comptée à l'état de O^3Al^2 , c'est-à-dire de diminuer d'une quantité presque double $\frac{(O^3Al^2)}{Al^2} = 1,88$) le chiffre trouvé pour l'alumine.

Il est même possible que les écarts de ce fait soient notables, car si l'on suppose qu'une couche de graphite, même légère, recouvre l'aluminium, l'attaque de l'eau par ce métal peut ne pas avoir lieu.

Voici, à titre comparatif, la répartition complète des constituants dans le cas des analyses 1 de cristaux jaunes pour chacun des essais 4 *bis*, 5 *bis* et 6 chauffés dans des conditions identiques :

4 minutes sous 300 ampères
16 minutes sous 500 ampères

Essai 4 bis	Essai 5 bis	Essai 6
%	o/o	o/o
Cg 11,83	1,09	4,10
Cc 7,71	9,60	12,91
Al 1,12	19,60	14,09
Al de C ³ Al ⁴ 11,25	29,84	28,22
Al de O ³ Al ² : 20,00	Al de O ³ Al ² 27,06	Al de O ³ Al ² 17,32
soit O ³ Al ² 37,60	51,06	32,56
Ca de C ² Ca 4,45	0,06	0,32
Ca de OCa 18,21	Ca de OCa 7,32	Ca de OCa 7,32
soit OCa 25,94	10,25	11,20
R 2,39	2,87	5,44
-----	-----	-----
102,49	113,68	108,84

Si l'on s'en tient à ces seules données, quelques observations peuvent être faites :

1° Les rapports $\frac{\text{Aluminium}}{\text{Calcium}}$, respectivement égaux à 1,34 — 2,69 — 5,38 dans les mélanges initiaux contenant 2 OCa pour Al⁴, OCa pour Al⁴ et OCa 2 Al⁴, s'élèvent après chauffage aux valeurs moyennes 1,47 — 10,68 — 7,18, ce qui traduit numériquement la perte du calcium — ou corrélativement l'enrichissement relatif en aluminium.

Ce fait peut s'expliquer par la réduction de l'oxyde OCa à l'état de calcium métallique et volatilisation subséquente de celui-ci à la température du four.

2° A cette perte de calcium par volatilisation correspondent d'ailleurs de très faibles valeurs pour le calcium carburé (4,45 % — 0,06 — 0,32) : la chaux a été réduite, mais le métal ne s'est pas combiné au carbone, du moins très peu.

3° Les valeurs du rapport $\frac{\text{Calcium carburé}}{\text{Ca oxyde restant}}$ sont respectivement :

$$\frac{4,45}{18,21} = 0,24 \quad \frac{0,06}{7,32} = 0,008 \quad \frac{0,32}{8} = 0,04$$

4° L'aluminium, par contre, a mieux réagi avec le carbone. Les mélanges analysés contiennent respectivement 11,25, 29,84 et 28,22 % d'aluminium à l'état de C^3Al^4 . Ces chiffres ne sont toutefois qu'une fraction médiocre (à peine la moitié), de l'aluminium total contenu dans le solide comme le montrent les rapports :

$$\frac{\text{Al de } C^3Al^4}{\text{Al total}} = \frac{11,25}{32,37} = 0,35; \quad \frac{29,84}{76,60} = 0,39; \quad \frac{28,22}{59,63} = 0,48$$

5° Une partie de l'aluminium n'a pas réagi, ni sur le carbone, ni sur l'oxygène pouvant provenir par exemple de OCa .

Les rapports $\frac{\text{Al libre}}{\text{Al total}}$ sont, dans l'ordre des essais comparés :

$$\frac{1,12}{32,37} = 0,034 \quad \frac{19,60}{76,60} = 0,256 \quad \frac{14,09}{59,63} = 0,237$$

6° Ce qui reste de l'aluminium total, déduction faite de Al carburé et de l'aluminium métallique, représente l'aluminium à l'état d'oxyde O^3Al^2 .

On a :

$$\frac{\text{Al de } O^3Al^2}{\text{Al total}} = \frac{20,00}{32,37} = 0,61; \quad \frac{27,16}{76,60} = 0,35; \quad \frac{17,32}{59,63} = 0,29$$

Cette oxydation de l'aluminium a d'ailleurs été constatée par différents auteurs dans des conditions variées :

L. Franck ⁽⁵⁰⁾, en chauffant à 1200-1300° les oxydes de

carbone avec l'aluminium, a obtenu de l'alumine et du carbure amorphe selon les équations :



Guntz et Masson ⁽²⁰⁾ ont obtenu des résultats différents, le carbone se combinant à l'aluminium. En faisant passer, sur de l'aluminium en poudre chauffé au rouge sombre, de l'oxyde de carbone chargé d'un peu de vapeurs d'iodure ou de chlorure d'aluminium, le métal devient incandescent et le gaz est absorbé. On a :



Il n'est donc pas invraisemblable de supposer que l'oxydation de l'aluminium s'est effectuée dans nos propres essais par un mécanisme identique aux précédents, les vapeurs oxy-carbonées pouvant provenir, soit de l'introduction de l'air dans le four, soit de la réduction de l'oxyde OCa par le carbure.

Enfin, aux observations précédentes, nous pourrions encore joindre une remarque de Moissan ⁽²⁰⁾ relative à l'action de l'alumine sur le carbure de calcium. La réaction entre ces deux composés au four électrique, est une réaction de double décomposition : il se forme du carbure d'aluminium et de la chaux.

Il semble donc que l'existence du carbure de calcium à côté de l'alumine est tout à fait précaire et que la condition primordiale à réaliser pour l'obtention d'un carbure de calcium à côté d'un carbure d'aluminium soit d'éviter toute oxydation de l'aluminium. L'augmentation de la quantité de carbone dans les mélanges initiaux remplirait peut-être ce but.

CONCLUSION

Dans la première partie, consacrée à l'étude bibliographique du sujet, nous avons rassemblé les méthodes d'obtention ainsi que les propriétés physiques et chimiques des 22 carbures multiples actuellement signalés.

De cette revue, courte mais aussi complète que possible, on peut conclure à la pauvreté de nos connaissances sur les carbures à plusieurs métaux. Le contraste est frappant entre le petit nombre de références concernant ces composés et l'extrême richesse de la littérature chimique sur des carbures journellement utilisés, comme le carbure de calcium, ou même simplement existants dans les fontes et les aciers spéciaux livrés par l'industrie. La difficulté de préparation des carbures multiples, et surtout leur extraction pénible des mélanges où ils ont pris naissance, suffit à expliquer ce manque de connaissances.

*
* *

Dans la seconde partie, nous avons relaté nos propres expériences en vue de la préparation d'un carbure d'aluminium et de calcium. Ces expériences n'ont pas abouti au but que nous nous étions fixé et les observations suivantes peuvent être retenues :

1° Après chauffage au four à arc de Moissan (pendant 4 minutes sous une intensité de 300 ampères, puis 16 minutes sous 600 ampères), des mélanges contenant initialement du

carbone, de l'aluminium et de la chaux se sont toujours montrés appauvris en élément calcium. Cette perte en calcium peut s'expliquer soit par la réduction de l'oxyde, suivie de volatilisation du métal avant sa recombinaison avec le carbone, soit par la dissociation du carbure de calcium en ses éléments. Les masses après chauffage contiennent d'ailleurs relativement peu de carbure de calcium.

2° L'aluminium mis en œuvre se retrouve sous trois formes : non combiné, carburé et oxydé. Cette dernière fraction (environ la moitié de l'aluminium total) résulte de la fixation de l'oxygène par l'intermédiaire de l'oxyde de carbone comme différents auteurs l'ont déjà signalé.

3° Il apparaît donc que la préparation d'un carbure d'aluminium et de calcium à partir de mélanges renfermant de l'oxygène est une opération difficile à cause du pouvoir éminemment réducteur de l'aluminium.

4° Le dosage du carbone carburé, délicat par suite des propriétés particulières du carbure d'aluminium, a nécessité la mise au point d'une technique que nous avons décrite.

5° L'étude analytique des gaz libérés, en présence du mercure, par action de l'eau sur les produits obtenus s'est montrée intéressante.

La faible teneur en acétylène et la présence du méthane en abondance sont corrélatives des pourcentages en chacun des carbures générateurs correspondants.

De plus, la présence de l'éthylène dans ces gaz, en quantité petite mais certaine, est un fait à mettre en évidence et à retenir. La genèse de ce composé peut évidemment s'expliquer par l'action tout classique de l'hydrogène sur l'acétylène, mais il faut dire, comme nous avons tenu à le vérifier, que cette interaction dépend avant tout de l'état physique

des substances soumises au contact de l'eau ; c'est ainsi que des pastilles fortement comprimées d'un mélange de carbure de calcium et d'aluminium métallique (ou de calcium) fournissent très rapidement avec l'eau, sur la cuve à mercure, un mélange gazeux exempt d'éthylène. Les masses carburées génératrices d'éthylène obtenues au four électrique renferment donc leurs constituants sous une forme physique spéciale qui favorise un état naissant particulièrement actif.

Vu, bon à imprimer :

Le Président de la Thèse,

A. DAMIENS.

Vu :

Le Doyen de la Faculté,

Paul GUÉRIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

CHARLÉTY.

BIBLIOGRAPHIE

1. P. WILLIAMS. — Sur la préparation et les propriétés d'un nouveau carbure de tungstène. *C. R. Acad. Sci.* 126. 1722. 1898.
2. P. WILLIAMS. — Sur un carbure double de fer et de tungstène. *C. R. Acad. Sci.* 127. 410. 1898.
3. PEREY WILLIAMS. — Sur la préparation et les propriétés des carbures de fer et de chrome, et de fer et de tungstène $\oplus$ *C. R. Acad. Sci.* 127. 483. 1898.
4. H. MOISSAN et A. KOUZNETZOW. — Sur un carbure double de chrome et de tungstène. *C. R. Acad. Sci.* 137. 292. 1903.
5. URBAIN et A. SENECHAL. — Introduction à la chimie des complexes. *A. Hermann, Edit., Paris*, 1913.
6. M. DELEPINE. — Carbures métalliques. *Thèse présentée au Concours d'Agrégation de 1904 à l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Paris*. Joanin, édit., Paris, 1904.
7. ED. DEFACQZ. — Carbures métalliques. *Thèse agrég. Pharmacie Paris*, 1904. Gauthier-Villars, édit., Paris, 1904.

$\oplus$ Il faut corriger l'erreur des C. R, et lire « molybdène » au lieu de « tungstène ».

8. DELEPINE. — Rapport sur la réforme de la nomenclature de Chimie minérale. *Bul. Sc. Pharmacol.* 35. 592. 1928.
9. H. BEHRENS et A. R. VAN LINGE. — Sur l'acier cémenté, le ferrochrome, le ferrotungstène, l'acier chromé et l'acier tungstaté. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas.* 13. 155. 1894.
10. TAKEJIRO MURAKAMI. — Über die Struktur von Eisen Kohlenstoff-Chrom Legierungen. *Sciences Reports of the Tohoku imp. Univ.* (1) 7. 217-276. Déc. 1918. *Alloys Research Inst. (d'après Chem. Centr. Bl.* (2). 496. 1921.
11. TOKUJIRO MATSUSHITA. — Über einige physikalische Konstanten von Wolframstählen. *Sciences Reports* (1) 8. 89-98. Août 1919 (d'après *Chem. Centr. Bl.* (2). 797. 1921.
12. H. BEHRENS et A. R. VAN LINGE. — Über krystallisierte harte Verbindungen im Cementstahl und in Legierungen des Eisens mit Chrom, Wolfram und Mangan. *Zeits. f. analyt. Chem.* 33. 513. 1894.
13. A. CARNOT et GOUTAL. — IV^e Congrès de Chimie appliquée, tenu à Paris du 23 au 28 juillet 1900, tome I, p. 419-444.
14. A. CARNOT et GOUTAL. — Recherches sur l'état chimique des divers éléments contenus dans les produits sidérurgiques. Carbures doubles de fer et d'autres métaux. *C. R. Acad. Sci.* 128. 207. 1899.
15. J. O. ARNOLD et A. A. READ. — The chemical Relations of Carbone and Iron. *Chem. Soc.* 65. 788. 1894.
16. TAKUJIRO MATSUSHITA. — Über den Einfluss des Man-

- gans auf die physikalischen Eigenschaften der Kohlenstoffstähle. *Sciences Reports* (1) 8. 79-88. Août 1919., *Alloys Research Inst.* (d'après *Chem. Centr. Bl.* (2). 796. 1921).
17. ARNOLD et READ. — *Proc. Inst. Mech. Eng.* 11. 223. 1914.
18. KOTARO HONDA et TAKEJIRO MURAKAMI. — Über die Struktur des Magnetstahls und ihre Änderungen mit der Wärmebehandlung. *Sciences Reports* (1) 6. 53-70. Juil. 1917. *Alloys Research Inst.* (d'après *Chem. Centr. Bl.* (2). 399. 1921).
19. J. DE BENNEVILLE. — *Journ. of the Amer. Chem. Soc.* 17. 791.
20. POKORNY. — Beiträge zur Herstellung von Molybdänstahl. *Zeitschft. Metallkunde*, 12. 238. Mai 1920 (d'après *Chem. Centr. Bl.* (2). 114. 1921).
21. TORAJIRO ISHIWARA. — Über die magnetische Analyse der in verschiedene Stahlarten gefunden Carbiden. *Sciences Reports* (1). 6. 285. Avril 1918 (d'après *Chem. Centr. Bl.* (2). 401. 1921).
22. A. CARNOT et GOUTAL. — Recherches sur l'état où se trouvent le silicium et le chrome dans les produits sidérurgiques. *C. R. Acad. Sci.* 126. 1240. 1898.
23. MOISSAN. — Le four électrique, G. Steinheil, édit., Paris, 1897.
24. LEBEAU. — Fours électriques et chimie. *Les Presses universitaires de France*, édit. Paris, 1924.
25. KOTARO HONDA et TAKEJIRO MURAKAMI. — Über die Struktur von Wolframstählen und ihre Änderungen unter Wärmebehandlung. *Sciences Reports*

- (1) 6. 235. 1918. *Alloys Research Inst. (d'après Chem. Centr. Bl. (2). 400. 1921).*
26. MOISSAN. — Nouvelle méthode de préparation des carbures par l'action du carbure de calcium sur les oxydes. *C. R. Acad. Sci.*, 125, 839, 1897. *Bull. Soc. Chim.* (3), 19, 870, 1898.
 27. K. HONDA et T. MURAKAMI. — Thermomagnetische Eigenschaften der in den Stählen enthaltenen Carbide. *Sciences Reports* 6. 23. *Revue de Métallurgie*, 15. (2). 107. 1918.
 28. A DAMIENS. — Sur la densité des corps liquides et solides. *Bull. Soc. Chim.* (4). 35. 455. 1924.
 29. GUNTZ et MASSON. — Action de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone sur l'aluminium. *C. R. Acad. Sci.* 124, 187, 1897.
 30. OTTO RUFF et ERNST JELLINEK. — (Aluminium und Kohlenstoff). *Zeitsch. f. anorg. und Allgem. Chem.* 97. 312. 1916.
 31. Dr O. WOHRZEK. — Chimie de l'Industrie du Sucre. Manuel scientifique pratique traduit par A. Jouve. *Ch. Béranger, édit. Paris*, 1931.
 32. K. SANDERA et B. ZIMMERMANN. — *Zeitsch. f. d. Zuckerindustrie d. tschechoslowakischen Republik*. IX. 405. 1927.
 33. STROHMER UND STIFT. — Oersterreichisch Ungarische *Zeitsch. f. Zuckerindustrie und Landwirtschaft*, Vienne, xxiv. 1009. 1895. xxxiv. 420. 1910.
 34. STANEK. — *Zeitsch. d. tschl.e Zückerind II.* 407. 1921.
 35. TOKUJIRO MATSUSHITA. — Über einige physikalische Konstanten von Chromstählen, *Sciences Reports*

- (1). 9. 243. Juin 1920 (d'après *Chem. Centr. Bl.*
(2). 798. 1921.
36. H. MOISSAN. — Nouvelles recherches sur le chrome.
C. R. Acad. Sci. 119. 185. 1894. *Bull. Soc. Chim.*
(3). 11. 1014. 1894.
37. SIR FREDERICK ABEL et W. H. DEERING. — Notes on
the condition in which Carbon exists in Steel. *J.*
of. the Chem. Soc. 43. 303. 1883.
38. SIR F. A. ABEL. — *Chem. Soc. Ind. J.* 4. 284. 1885.
(ou *Jahres. Ber. u. chem.*, 2022. 1885).
39. OSMOND et WERTH. — Structure cellulaire de l'acier
fondu. *C. R. Acad. Sci.* 100. 450. 1885.
40. OSMOND. — Etude calorimétrique des effets de la trempe
et de l'écrouissage sur l'acier fondu. *C. R. Acad.*
Sci. 100. 1228. 1885.
41. MOISSAN. — Préparation du carbure de fer par union
directe du carbone et du métal. *C. R. Acad. Sci.*
124. 716. 1897.
42. MYLIUS, FOERSTER et SCHOENE. — *D. Chem. Gesell.*
29. 2991. 1896.
43. F. MYLIUS, F. FOERSTER et G. SCHOENE. — Untersu-
chungen über den Stahl. 1. Das Karbid des ge-
glühten Stahls. *Zeits. f. anorg. Chem.* 13. 38.
1896.
44. E. D. CAMPBELL. — A pure Carbide of iron. *Amer.*
Chem. Journ. 18. 836. 1896.
45. H. HAHN. — Chemische Untersuchung der beim Lösen
des Roheisens entstehenden Producte. *Ann. Chem.*
u. Pharm. 129. 57. 1864. *Bull. Soc. Chim.* (2).
1. 220. 1864.

- 46. S. CLOEZ. — Nature des hydrocarbures produits par l'action des acides sur la fonte blanche miroitante manganésifère. *C. R. Acad. Sci.* 85. 1003. 1877.
 - 47. H. MOISSAN. — Recherches sur le tungstène. *C. R. Acad. Sci.* 123. 13. 1896. *Bull. Soc. chim.* (3). 15. 1289. 1896.
 - 48. H. MOISSAN. — Préparation et propriétés du molybdène pur fondu. *C. R. Acad. Sci.* 120. 1895. 1320. *Bull. Soc. Chim.* (3). 13. 966. 1895.
 - 49. LEBEAU et DAMIENS. — Sur une méthode générale d'analyse des mélanges gazeux. *Ann. Chim.*, 9^e série, 8, p. 221, 1917.
 - 50. L. FRANCK. — Action de l'aluminium sur le carbone et ses composés. *Bull. Soc. Chim.* (3), 11, 439, 1894.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
<i>Introduction</i>	5

PREMIÈRE PARTIE

LES CARBURES MÉTALLIQUES MULTIPLES

I. — *Définitions. Nomenclature :*

Définition	11
Nomenclature	13

II. — *Carbures métalliques multiples actuellement connus :*

Liste des carbures multiples	14
------------------------------------	----

III. — *Méthodes d'obtention*

17

A. Préparation proprement dite

18

1° Matières premières

18

2° Matériel

21

B. Extraction des carbures multiples des mélan-

ges les contenant

22

Extraction directe

23

Extraction par voie chimique

23

Extraction par voie physique

25

Extraction par voie électrochimique

27

IV. — *Propriétés physiques*

29

V. — *Propriétés chimiques*

35

SECONDE PARTIE

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR UN CARBURE MULTIPLE D'ALUMINIUM ET DE CALCIUM

	Pages
I. — <i>Préparation des mélanges réactionnels</i>	38
1° Principes	38
2° Préparation et analyse des matières premières :	39
3° Confection des masses réactionnelles	43
4° Composition des masses réactionnelles	47
II. — <i>Description et emploi du four électrique</i>	51
a) Description du four proprement dit et de ses annexes	51
b) Utilisation du four électrique	56
c) Condition de chauffe des mélanges étudiés	58
III. — <i>Description et analyse des produits obtenus</i>	60
A. Méthodes d'analyse des carbures	61
Dosage du carbone carburé	62
Dosage du carbone graphitique	66
Dosage de l'aluminium	67
Dosage du calcium	69
B. Examen macroscopique et analyse des substances obtenues	69
IV. — <i>Action de l'eau sur les produits obtenus au four électrique</i>	79
V. — <i>Interprétation des résultats</i>	89
<i>Conclusion</i>	96
<i>Bibliographie</i>	99

ACHEVÉ D'IMPRIMER

le 6 Juillet mil neuf cent trente-deux

par les PRESSES MODERNES

45 Rue de Maubeuge, 45

PARIS

